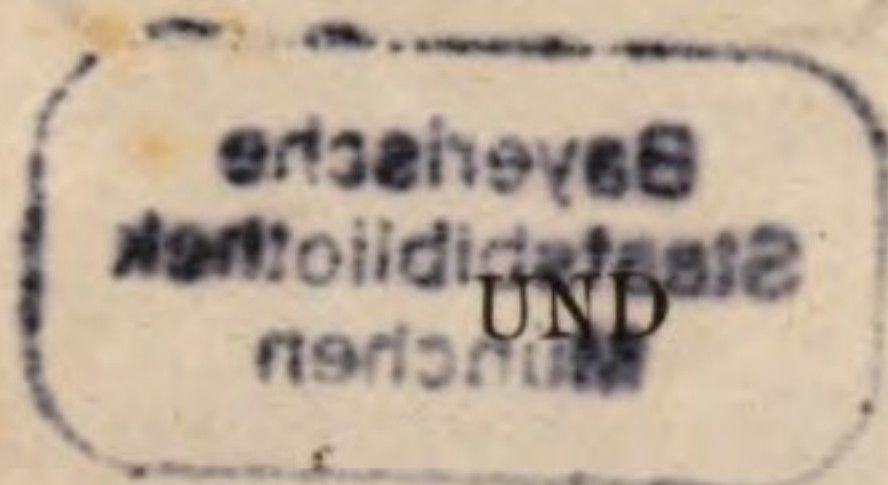


Chem.
50.9

GRUNDLEHREN

DER

THEORETISCHEN CHEMIE



BEZIEHUNGEN

ZWISCHEN DEN CHEMISCHEN UND PHYSIKALISCHEN EIGENSCHAFTEN
DER KÖRPER

VON

HEINRICH LUDWIG BUFF,
PRIVATDOCENT DER CHEMIE IN GOETTINGEN.

ERLANGEN.

VERLAG VON FERDINAND. ENKE.

1866.

15 - Bg.

GRUNDLEGENDE

DER

12



Bayerische
Staatsbibliothek
München

BEZIEHUNGEN

ZWISCHEN DEN CHEMISCHEN UND PHYSIKALISCHEN EIGENSCHAFTEN
DER KÖRPER

VON

HEINRICH LUDWIG BUFF,
PRIVATDOCENT DER CHEMIE IN GÖTTINGEN.

Schnellpressendruck von C. H. Kunstmann in Erlangen.

ERLANGEN.

VERLAG VON FRIEDRICH ANDERSEN

1866

VORWORT.

Die Chemie ist, wie kaum eine andere Wissenschaft, eine beobachtende und beschreibende, experimentirende und erklärende, inductive und deductive. Ihr Fortschritt ist ganz wesentlich dadurch bedingt, dass allen Seiten der Wissenschaft Beachtung geschenkt wird und es muss daher immer sowohl die Frage nach der Beschaffenheit der Körper und die nach der Art wie dieselben entstehen und sich verändern, als auch diejenige nach der Ursache ihres Werdens, Bestehens und Vergehens aufgeworfen werden.

Die vorliegende Schrift hat vorzugsweise die Aufgabe sich mit der Frage nach den Ursachen chemischer Erscheinungen zu beschäftigen. Schon hat die Zeit gelehrt, dass der Verfasser derselben sich mit Erfolg hiermit beschäftigen kann, indem es demselben vor etwa 11 Jahren vergönnt war, einen Gesichtspunkt von grosser Bedeutung in die Wissenschaft mit einzuführen. Es ist dieses die Theorie der polyvalenten Alkoholradicale. Da dieselbe ungefähr gleichzeitig durch Würtz aufgestellt wurde und derselbe mit grösserer Kraft für ihre Anerkennung wirken konnte, so sind meine Leistungen dafür öfters übersehen worden. Dieses veranlasst mich hier, zur Wahrung meiner Rechte, eine historische Darlegung des Entstehens dieser Theorie zu geben.

Ohne Zweifel datiren die grossartigen Erfolge in der theoretischen Chemie, welche die neuere Zeit aufzuweisen hat, zumeist von der Wiederannahme der Volumtheorie durch Gerhardt und Laurent und ihrer Verschmelzung mit der Typen-, Substitutions- und Radicaltheorie. Hierdurch wurde der wissenschaftliche Geist in einer bestimmteren und klareren Weise als zuvor zu der Erkenntniss der Ursache des Zusammenhanges der chemischen Verbindungen hingeführt.

Die Annahme der Volumtheorie hatte insbesondere zur Folge, dass den polyvalenten Substanzen ein grösseres Interesse zugewandt wurde. Die Untersuchungen der Phosphorsäure durch Graham und die der mehrbasischen organischen Säuren durch v. Liebig hatten bei denselben eigenthümliche Verhältnisse kennen gelehrt. Williamson zeigte 1854, dass sich entsprechende Verhältnisse bei der Schwefelsäure finden. Mich führten die bekannten Beziehungen der Propionsäure zum Aethyl zu der Vermuthung, dass die Bernsteinsäure in einem ähnlichen Verhältniss zum Aethylen stehen möge, und die Idee, dass das Aethylen und die demselben homologen Kohlenwasserstoffe zweiwerthige Alkoholradicale seien, veranlasste im Jahre 1855¹⁾ die Darstellung des Schwefelcyanäthylens, welches dem monovalenten Schwefelcyanäthyl als eine bivalente Verbindung entspricht. Durch Oxydation wurde aus demselben die zweibasische Disulfäthylensäure erhalten.

Bei Gelegenheit eines Berichts über diese Verbindungen, welchen A. W. Hofmann die Güte hatte der Royal Society in London²⁾ vorzulegen, habe ich die Theorie der mehrwerthigen Alkoholradicale ausführlicher entwickelt.

Hiermit war in England ein Gesichtspunkt gewonnen, welcher in den letzten Jahren zu den schönsten Entdeckungen und zu einem tiefern Verständniss einer grossen Anzahl chemischer Verbindungen und Vorgänge geführt hat.

In Frankreich leitete um dieselbe Zeit ein anderer Weg zu demselben Ziel. Schon Chevreul hatte die Fette mit den gemischten Aethern verglichen. Die Entdeckung der Glycerinschwefelsäure veranlasste Pelouze die Aehnlichkeit des Glycerins und des Alkohols hervorzuheben. Berthelot stellte von 1853 an eine grosse Zahl von Verbindungen des Glycerins dar und erkannte, dass sich dieser Körper wie ein Alkohol verhält, welcher zu dem gewöhnlichen Alkohol in derselben Beziehung steht wie die dreibasische Phosphorsäure zu einer einbasischen Säure. Würtz gab dieser Auffassung dann die Form, in welcher sie jetzt anerkannt ist. Derselbe bezog das Glycerin auf drei Molecule Wasser als Type und diese Vorstellung führte ihn zu der Vermuthung, dass zwischen den monovalenten Alkoholen und dem trivalenten Glycerin auch bivalente Alkohole bestehen müssten. Derselbe stellte

1) Ann. Chem. Pharm. 96. 302.

2) Proceedings of London Royal Society, 1856, June 19.

1856 den bivalenten Aethylenalkohol dar, welcher dem Schwefelcyanäthylen entspricht.

Durch die Entdeckung dieses Alkohols und seiner Beziehungen zur Glycolsäure und zur Oxalsäure wurde dem Aethylen die demselben im System der Chemie gebührende Stellung rasch verschafft.

Kurze Zeit, nachdem ich den dargelegten Gesichtspunkt der chemischen Welt auseinandergesetzt hatte, verliess ich die wissenschaftliche Chemie für eine längere Zeit. Dann aber zu derselben zurückkehrend, entdeckte ich ¹⁾ eine Beziehung zwischen zwei fundamentale Eigenschaften der Materie, ihrer chemischen Affinität und ihrer Raumerfüllung, und erlangte ich zugleich die Ueberzeugung, dass dem Gesetz Dalton's, dem der multiplen Proportionen, als Ursache chemischer Umwandlungen, eine sehr grosse Bedeutung beizulegen sei.

In einer Reihe von Vorlesungen, welche ich im Sommersemester 1865 hier gehalten habe, suchte ich meine Auffassung der theoretischen Chemie darzulegen. Im vorliegenden Werk theile ich den Inhalt dieser Vorlesungen dem grösseren chemischen Publicum mit.

Der Anordnung der einzelnen Kapitel habe ich viel Nachdenken gewidmet und hoffe ich, dass es mir geglückt ist, eine Reihenfolge derselben zu finden, welche der Sache angemessen ist.

Den verschiedenen Theorien, welche in der Chemie um die Herrschaft gekämpft haben, sind nur die Gesichtspunkte entnommen, welche ich als richtig anerkenne, es sind dieses im Allgemeinen diejenigen, welche jetzt überhaupt eine allseitige Annahme gefunden haben. Hierzu veranlasste mich die Ueberzeugung, dass nur auf einem solchen Wege die theoretische Chemie mit Erfolg zu lehren sei. Eine objective Darstellung der verschiedenen Ansichten, welche in der Wissenschaft aufgestellt worden sind, scheint mir nämlich nur für diejenigen Chemiker geeignet zu sein, welche schon eine einheitliche chemische Anschauung besitzen und dieselbe mehr begründen und in ihren Anfängen, in ihrer Entwicklung kennen lernen wollen.

Man wird bemerken, dass mir bei der Abfassung dieser Schrift eine reiche Erfahrung in der Chemie zur Seite gestanden hat, vielfach habe ich Versuche nur zu dem Zwecke angestellt, um mir ein Urtheil über die chemische Natur der verschiedenen Klassen von Verbindungen, welche in derselben besprochen worden sind, zu verschaffen.

1) Ann. Chem. Pharm. Suppl. Bd. 4. S. 129.

In einer vollständigeren Weise als es bis jetzt geschehen ist, bin ich bei der Betrachtung der Constitution chemischer Verbindungen bis auf die Elemente zurückgegangen, indem ich eine Richtung verfolgte, welche durch Abhandlungen von Rochleder¹⁾ und mir²⁾ schon vor längerer Zeit für die complicirteren Verbindungen eingeschlagen worden ist, und für welche jetzt ein reiches Material vorliegt. Dieses war erforderlich für die Darlegung der mannigfaltigen Formen, in welchen die verschiedenen Elemente in den Verbindungen vorzukommen scheinen und dann dürfte der Fortschritt der Wissenschaft wesentlich dadurch bedingt sein, dass man die Constitution der Verbindungen auf das genaueste zu specialisiren, dass man sich über die Stellung und die Function eines jeden Atoms in denselben Rechenschaft zu geben sucht.

Den Verhältnissen, welche Berzelius zu der Aufstellung des electrochemischen Systemes geführt haben, ist in der vorliegenden Schrift eine eingehende Berücksichtigung zu Theil geworden; insbesondere sind die neueren Beobachtungen, welche einen Einfluss des electrischen Gegensatzes zu constatiren scheinen, angeführt worden.

Dass die Hülfsmittel der Literatur, Original - Abhandlungen und Bücher, von denen ich diejenigen von Gmelin, Gerhardt, Kekulé und insbesondere dasjenige von H. Kopp, welches dieselbe Materie behandelt, nennen will, nach Gebühr benutzt sind, wird man erkennen.

Möge diese Schrift dazu beitragen, die Kenntniss der im Laufe der Zeit gewonnenen, allgemeinen Principien der Chemie, ohne welche dieselbe eine wüste Anhäufung empirischer, unverbundener und oft unwichtiger Beobachtungen ist, zu verbreiten, und möge dieselbe zu weiteren Forschungen die Anregung geben. Und wenn gefunden wird, dass dieselbe geeignet ist dem Fortschritt der Wissenschaft zu dienen, dann hoffe ich, dass einzelne Mängel in der Darstellung und Ausführung eine billige Beurtheilung finden.

Göttingen, im Juni 1866.

H. L. BUFF.

1) 1853, Sitzungsberichte der k. Acad. zu Wien, math.-naturw. Cl. B. XI. S. 85 und XII. S. 727.

2) 1856, Ann. Chem. Pharm. C. S. 219.

INHALTSVERZEICHNISS.

	Seite
Vorwort	III—VI
Einleitung	1
Von den Verbindungen und Elementen	4—8
Zusammengesetzte Körper können zerlegt und auch umgewandelt werden	4
Elemente können zum Theil ebenfalls umgewandelt, nicht aber zersetzt werden. Allotropische Modificationen	4
Schwefel S. 4, Sauerstoff S. 5, Phosphor S. 5, Kieselsäure S. 6, Arsenigsäure-Anhydrid S. 6, Schwefelquecksilber S. 7, Jod- quecksilber S. 7, Rohrzucker S. 7, Kohlensaures Cal- cium S. 7.	
Ueber Mischungen und Verbindungen nach veränderlichen Ver- hältnissen	8—13
Mechanische Gemenge fester Körper	8
Mischungen von Flüssigkeiten und von Gasen	9
Lösungen fester Körper in Flüssigkeiten	9
Lösungen von Gasen in Flüssigkeiten	11
Ueber Verbindungen nach festen Verhältnissen	13—16
Ueber die Aequivalenz	16—22
Vielen Elementen sind mehrere Aequivalente zu zuerkennen	19
Aequivalent-Zeichen und Gewichte der Elemente	21
Aequivalent-Zeichen und Gewichte der Verbindungen	22
Gesetz der multiplen Proportionen	23—24
Atomistische Lehre	24—28
Einfache Beziehung der Aequivalentgewichte zu den Atomgewichten	25
Die Atome vieler Elemente äussern eine wechselnde Anzahl von Affinitäten S. 26.	
Gesetz der paaren Aequivalentzahlen	28—30
Ueber die specifischen Gewichte der Gase und Dämpfe	30—35
Beziehungen derselben zu den Aequivalentgewichten der Ele- mente S. 31, und der zusammengesetzten Körper S. 32.	

	Seite
Volumtheorie	35—36
Moleculartheorie	37—44
Verhältniss von Aequivalent, Atom und Molecul bei elementaren und zusammengesetzten Gasen und Dämpfen	38
Abnorme Dampfdichten	43
Berechnung des specifischen Gewichtes der Gase und Dämpfe	43
Ueber die Beziehungen der specifischen Wärme zu der Atom- und Moleculargrösse	44—52
Elemente mit normaler Atomwärme	46
Elemente mit abweichender Atomwärme	49
Elemente, welche verschiedene Atomwärmen zu besitzen scheinen	51
Atomgrösse der Elemente	53—55
Ueber die Art des Zusammentritts der Elemente zu Verbindungen	55—78
Valenz der Atome	55
Verbindungen ein- und einwerthiger Atome (Typus H_2)	57
Verbindungen ein- und zweiwerthiger Atome (Typus $H_2\Theta$)	57
Ueber die Möglichkeit verschiedenartiger Anordnung der Atome in einigen dieser Verbindungen	57
Verbindungen ein- und dreiwerthiger Atome (Typus H_3N)	58
Verbindungen ein- und vierwerthiger Atome (Typus $H_4\Theta$)	58
Verbindungen ein- und fünfwerthiger Atome (Typus Cl_5P)	58
Verbindungen ein- und sechswerthiger Atome (Typus Cl_6W)	58
Substitutionsformen	59—78
Substitution monovalenter Atome für monovalente Atome	59
Substitution mehrwerthiger Atome für die aequivalente Menge mono- valenter Atome	59
Nähere Darlegung der Möglichkeit, dass die Bindung von Atomen derselben Elemente in verschiedener Weise statt- finden kann (Wechsel der Valenz und ringförmige Anein- anderlagerung). Zweifachschwefeleisen S. 61, Manganhy- peroxyd S. 61, Wasserstoffhyperoxyd S. 61.	
Substitution von Resten für Atome (Gemischte Typen)	65—67
Wechsel der Valenz in zusammengesetzteren Verbindungen (Aethylen)	67
Radicale. Die Valenz derselben bedingt die Valenz ihrer Verbindungen (Vereinfachte Typen)	67
Mehrbasische Säuren (Atomistische Verbindungen)	71
Molecularverbindungen S. 72.	
Säureanhydride	73
Metalloxyde	74
Freie Radicale	75
Nicht isolirbare Radicale	76
Constitution allotropischer Modificationen (Ozon) S. 76.	
Ueber die Constitution der Verbindungen des Kohlenstoffs	78—153
Gesättigte Kohlenwasserstoffe	78
Möglichkeit verschiedenartiger Bindung der Atome in den- selben (Isomerie)	79
Ungesättigte Kohlenwasserstoffe	79

	Seite
Entstehen von polymeren Verbindungen aus denselben	80
Möglichkeit isomerer ungesättigter Kohlenwasserstoffe	80
Haloidäther (Substituirte Kohlenwasserstoffe)	81
Isomere Haloidäther und Entstehen von isomeren ungesättigten Kohlenwasserstoffen aus denselben S. 81.	
Differenz in der Kraft, mit der polyvalente Atome ihre Affinitäten wirksam zeigen S. 83.	
In gleicher Weise, aber symmetrisch aufgebaute Molecule (Weinsäuren und optisch verschiedene Modificationen derselben Körper) S. 84.	
Metallverbindungen der Alkoholradicale	87
Alkohole	87
Alkoholate S. 88.	
Verbindungen von Haloidätherresten und Alkoholresten	88
Sauerstoffäther	89
Constitution und Verhalten der Sauerstoffäther der polyvalenten Kohlenwasserstoffe S. 90.	
Polyglycole und Polyglycerine	91
Hypothese über die Constitution des Milchzuckers und Rohrzuckers S. 91.	
Alkohole, Aldehyde und Säuren	92
Constitution der Alkohole und Säuren S. 92.	
Polyvalente Alkohole, Alkoholsäuren und mehrbasische Säuren	96
Verbindungen von Haloidätherresten und Kohlensäureresten	97
Gemischte Aether	98
Weiteres über die Alkoholsäuren oder die Verbindungen von Alkoholresten und Kohlensäureresten	99
Isomerie gemischter Aether und Säuren S. 101.	
Erklärung der Isomerie der Gährungsmilchsäure und der Fleischmilchsäure S. 103.	
Aufgelöste Formeln für Propylenglycol und Allylen S. 104.	
Ungesättigte und isomere Säuren	105
Betrachtungen über die Constitution der Fumarsäure, der Maleinsäure und der Brenzcitronensäuren S. 105.	
Combinationen von Sauerstoffätherresten und Kohlensäureresten	108
Betrachtungen über die Constitution der Brenztraubensäure S. 109	
Haloidverbindungen der Säureradicalen	111
Verbindungen der Reste von Haloidäthern und Haloidsäureradicalen	111
Säureanhydride	112
Combinationen der Reste von Säuren und Säureanhydriden	112
Hyperoxyde von Säureradicalen	113
Constitution der Aldehyde S. 113.	
Constitution der Ketone S. 114.	
Isomerie des Propylalkohols und des Acetonalkohols S. 115.	
Constitution des Propylens aus Glycerin S. 115.	
Isomerie der Buttersäure und der Dimethylelessigsäure S. 116.	
Isomerie der Leucinsäure und der Diäthylglycolsäure S. 117.	

	Seite
Aromatische Verbindungen	117—126
Constitution des Toluols und der Benzoesäure	118
Isomerie des Xylols und des Aethylphenyls S. 118.	118
Constitution der Toluylsäure, der Terephtalsäure, des Cumols und des Cymols	119
Beziehungen des Benzols zum Naphtalin und zum Terpentinöl	119
Beziehungen des Benzols zum Phenylalkohol, zum Bittermandelöl, zu den Oxybenzoesäuren, der Protocatechusäure, der Gallussäure, zum Brenzcatechin und der Pyrogallussäure	120
Beziehungen des Benzols zur Anissäure, Cumarsäure, Melilotsäure, Zimmtsäure, Atropasäure und Homotoluylsäure	121
Beziehungen des Benzols zu den Aldehyden und Alkoholen einiger der genannten Säuren	122
Mandelsäure, und Isomerie der Alphetoluylsäure und der Toluylsäure S. 123.	123
Constitution des Benzols, Phenylalkohols und Cressylalkohols S. 124.	124
Einfluss eines grossen Kohlenstoffgehaltes der Verbindungen auf ihren Character S. 126.	126
Rückblick auf die Verhältnisse der Verbindungen des Kohlenstoffs, Wasserstoffs, Sauerstoffs, der Haloide und der Metalle	126
Schwefel, Selen und Tellur enthaltende Verbindungen	128—131
Aether und Aethersäuren der Schwefelsäuren	128
Schwefel-, Selen- und Tellurverbindungen, welche den Alkoholen und Aethern entsprechen	129
Triäthylsulfinjodür und analoge Verbindungen	129
Substituirte Schwefelsäuren (Sulfosäuren)	130
Thiacetsäure und schwefelkohlensaures Aethyl	131
Stickstoff enthaltende Verbindungen	131—147
Salze des Ammoniums, der Salpetersäure und der salpetrigen Säure	131
Nitroverbindungen	132
Amine und substituirte Ammoniumverbindungen	133
Alkoholamine	135
Aminsäuren (Amidosäuren)	135
Amide und Amidsäuren	137
Constitution der Hippursäure und des Asparagins S. 139.	139
Isomerie der Asparaginsäure, Diglycolaminsäure und der Diglycolamidsäure S. 139.	139
Isäthionsäure und Taurin	139
Cyanverbindungen und Umwandlung derselben in Amine	140
Isomerie des Toluidins und Benzylamins S. 141.	141
Umwandlung der Cyanüre in Säuren	141
Alanin, Harnstoff und Schwefelcyanallyl	142
Entstehen polymerer Verbindungen aus den Cyanverbindungen	144
Azobenzid, Benzidin	144
Azobenzoessäure, Hydrazobenzoessäure	145
Hydrazobenzid	145
Diazoverbindungen	145

	Seite
Phosphor enthaltende Verbindungen	147
Salze der Phosphorsäuren	148
Tertiäre und quaternäre Basen des Phosphors	148
Diphosphoniumverbindungen und gemischte Verbindungen der Phosphorbasen	149
Schwefelverbindungen der Phosphorbasen	151
Arsen enthaltende Verbindungen	151
Beziehungen zwischen Zusammensetzung und Krystallform (Isomorphismus)	153
Beziehungen zwischen der Zusammensetzung und den Siedepunkten	158
Ueber die Beziehungen zwischen Zusammensetzung und specifischem Gewichte bei flüssigen und festen Körpern. (Specifisches Volum der Körper)	162
Wärmewirkungen bei Verbrennungen	177
Ueber die chemische Affinität	182—205
Stärke der Affinität	183
Positive und negative Körper und über den Einfluss des Positiven und Negativen auf die Wirkungen der chemischen Affinität	183
Einfluss der Lösungsmittel darauf	191
Einfluss der Flüchtigkeit darauf	193
Einfluss der Wärme auf dieselbe	195
Verändernde Kraft der Electricität auf die chemische Affinität	196
Einfluss des Lichts darauf	196
Ueber die chemische Massenwirkung	197
Einfluss des Entstehungszustandes auf die chemische Affinität	200
Induction chemischer Thätigkeit	201
Contactwirkungen	203
Einfluss des Drucks auf die chemische Affinität	204
Einfluss des Wechsels der Valenz auf die chemische Affinität	204
Ueber die mögliche Zusammengesetztheit der sogenannten Elemente	205

Elemente

Ueber die mögliche Zusammengesetztheit der sogenannten

Einfluss des Wechsels der Valenz auf die chemische Affinität

Einfluss des Drucks auf die chemische Affinität

Gesamtwirkungen

Induction chemischer Thätigkeit

Einfluss des Entstehungsanstandes auf die chemische Affinität

Ueber die chemische Massenwirkung

Einfluss des Lichts darauf

Verändernde Kraft der Elektricität auf die chemische Affinität

Einfluss der Wärme auf dieselbe

Einfluss der Flüchtigkeit darauf

Einfluss der Lösungsmittel darauf

Negativen auf die Wirkungen der chemischen Affinität

Positive und negative Körper und über den Einfluss des Positiven auf

Stärke der Affinität

Ueber die chemische Affinität

Wärmewirkungen bei Verbrennungen

sehes Volumen der Körper

schon Gewicht bei flüssigen und festen Körpern. (Speziell

Ueber die Beziehungen zwischen Zusammensetzung und spezif

Beziehungen zwischen der Zusammensetzung und den Siedepunkte

morphisches

Beziehungen zwischen Zusammensetzung und Kristallform (speziell

Arsen enthaltende Verbindungen

Schwefelverbindungen der Phosphorbasen

phosphasen

Diphosphorverbindungen und gemischte Verbindungen der Phos

Terbinte und quaterbinte Basen des Phosphors

Einleitung.

Zwar bildet der Reichthum der Chemie an Thatsachen eine zehrende Seite dieser Wissenschaft, aber er veranlasst auch eine Schwierigkeit bei ihrem Studium. Dasselbe wird jedoch erleichtert durch den Umstand, dass verschiedene Reihen von Thatsachen zu dem Erkenntniss gewisser allgemeiner Gesichtspunkte führen, indem die Bekanntschaft mit diesen allgemeinen Gesichtspunkten ein Mittel bildet, welche die Beherrschung der Masse der Einzelheiten förderlich ist.

Die Erforschung der einzelnen Naturerscheinungen bildet den Anfang der Erkenntniss, sie ist nicht das letzte Ziel der Wissenschaft, sie bahnt den Weg zu demselben, zu der Erkenntniss der Ursachen, die den einzelnen Erscheinungen zu Grunde liegen.

Die Betrachtung der chemischen Thatsachen unter allen Gesichtspunkten eröffnet Aussicht auf die gesetzmässigen Gesetze derselben und auch aus diesem Grunde empfiehlt sich die Beschäftigung mit der theoretischen Chemie.

Chemische Beobachtungen sind so alt wie das Menschengeschlecht, und müssen es sein, denn es ist unmöglich, dass dem beobachtenden und denkenden Geist, der mit dem Menschen geboren ist, die vielfältigen Metamorphosen des Stoffes längere Zeit hätten verborgen bleiben können.

Beziehungen der Metalle zu gewissen Erzen, des Mostes zu Wein, des Weines zu dem Essig z. B. sind Beobachtungen, welche offenbar sehr früh gemacht worden sind. Sie finden sich schon in den ältesten schriftlichen Denkmalen unseres Geschlechtes erwähnt.

Die Fixirung der Beziehungen, welche zwischen den Körpern besteht, die Feststellung ihrer Abhängigkeit von bestimmten Bestandtheilen derselben, bildete den nächsten Schritt auf der wissenschaftlichen Erkenntniss. Einen weiteren Schritt von grosser Bedeutung bildete die Bestimmung der quantitativen Verhältnisse.

chen die Metamorphosen vor sich gehen. Hieran schliesst sich die Erforschung des Grundes dieser Beziehungen, und endlich strebt der wissenschaftliche Geist nach Einsicht in die Ursachen, welche die chemischen Umwandlungen bedingen, er verlangt die Kraft zu erfassen, welche das Sein der Dinge bedingt, welche den Wechsel des Werdens und Vergehens der Formen hervorruft und welche den Grund aller Bewegung, alles Lebens bildet.

Der beobachtete Zusammenhang vieler Substanzen führte frühzeitig zu der Idee dieselben müssten aus gleichen Bestandtheilen bestehen, und man glaubte aus allgemeinen Gründen annehmen zu müssen, dass alle Körper auf wenige Urstoffe zurückgeführt werden könnten. Dieses veranlasste die Aufstellung einer Anzahl hypothetischer Elemente, wobei vorzüglich die physikalischen Eigenschaften der Körper in Betracht gezogen wurden.

Es war besonders Aristoteles, welcher diesen Elementen Eingang in die Wissenschaft verschaffte.

Die chemischen Beziehungen der verschiedenen Substanzen konnten durch dieselben nicht erklärt werden, und es wurden in Folge dieses Umstandes andere hypothetische Elemente neben jenen von den Alchemisten, in die Chemie eingeführt.

Die Annahme solcher Elemente, welche nicht bestimmte Substanzen, sondern physikalische und chemische Begriffe bezeichnen sollten, führte zu grosser Unklarheit und Verwirrung.

Erst Robert Boyle führte die Chemie auf die richtige Bahn, indem er 1661 die Begriffsbestimmung für „Element“ aufstellte, welche wir jetzt noch als gültig annehmen, nämlich die, dass nur solche Körper als Elemente anzusehen seien, welche nicht weiter zerlegt werden könnten.

Schon frühzeitig war der Zusammenhang zwischen einigen Metalloiden oder Metallen und zwischen Säuren oder Kalken (wie früher die basischen Oxyde genannt wurden) erkannt worden, aber die Ursache dieses Zusammenhanges war unbekannt. Eine Zeit lang hielt man die Säuren und Kalke für Urstoffe und die zu einigen derselben gehörenden Metalloide und Metalle für Verbindungen. Es war vorzüglich Stahl, welcher diese Lehre ausbildete. Nach derselben sind die Metalloide und Metalle Verbindungen der elementaren Säuren und Kalke mit dem hypothetischen Elemente Phlogiston. Für die Anordnung der bis dahin bekannten chemischen Thatsachen war diese Lehre von grossem Nutzen, und in Folge des gewonnenen übersichtlichen Systems hob sich das Studium der Chemie ganz ausserordentlich.

Zu der richtigen Erkenntniss des Zusammenhanges von Metall oder Metalloid und Kalk oder Säure führte indess erst die Entdeckung des Sauerstoffes durch Scheele und Priestley.

Erhitzt man Quecksilberoxyd (Quecksilberkalk) für sich, so zerfällt es in Quecksilber und in ein Gas. Das Gewicht der beiden Producte

ist gleich dem Gewichte des Quecksiberoxydes. Dieser analytische Versuch wird ergänzt durch den folgenden synthetischen. Wird Zinn in einem zugeschmolzenen Luft enthaltenden Glasballon, geschmolzen, so verkalkt dasselbe, das Zinn verschwindet scheinbar, und es entsteht eine andere Substanz. Oeffnet man nun nach dem Erkalten den Ballon, so dringt Luft mit Geräusch ein und es wiegt der Ballon nebst Inhalt jetzt mehr als das Gewicht vor dem Versuche betrug.

Aus diesen Thatsachen ergibt sich, dass das Quecksilberoxyd in dem einen Falle und der Zinnkalk, welcher bei dem andern Versuche entsteht, keine Elemente sind, welche mit irgend einer Substanz verbunden die Metalle Quecksilber und Zinn darstellen, sondern, dass umgekehrt jene Kalke die Verbindungen der Metalle mit einem gasförmigen Körper sind. Dieser gasförmige Körper ist Sauerstoff.

Die Erkenntniss, dass gewisse Metallkalke Sauerstoffverbindungen von Metallen seien, wurde rasch durch Lavoisier's grossen und scharfblickenden Geist der Grundstein eines neuen Lehrgebäudes der Chemie. Durch denselben wurden die gewonnenen Thatsachen verallgemeinert, indem er viele bis dahin unzerlegte Substanzen für Verbindungen erklärte. Wie sehr er hierzu berechtigt war, hat die folgende Zeit gezeigt, da in der That viele der bis dahin für Elemente angesehene Körper in Metall oder Metalloid und Sauerstoff zerlegt worden sind.

Von den Verbindungen und den Elementen.

Die einfachen Körper unterscheiden sich von den zusammengesetzten nicht durch ihre physikalischen Eigenschaften. Es kommen z. B. beide Arten von Substanzen in allen Aggregatzuständen vor.

Gegen physikalische Agentien, wie Wärme, Electricität und Licht verhalten sie sich aber verschieden, und ebenso bei chemischen Einwirkungen. Die zusammengesetzten Körper können zerlegt und auch umgewandelt werden; die Elemente dagegen können, zum Theile wohl auch umgewandelt, aber nicht zersetzt werden. Belege hiefür geben die folgenden Beispiele.

Durch den electrischen Strom wird Wasser in Sauerstoff und Wasserstoff geschieden; Wärme zerlegt Quecksilberoxyd in Quecksilber und Sauerstoffgas; Licht Silberchlorid in Chlor und Silberchlorür.

Wird Zinn in Schwefelwasserstoffgas geschmolzen, so zerlegt es dasselbe, indem Schwefelzinn und Wasserstoff entstehen. Salmiak und Ammonhydrat bilden, wenn sie auf einander einwirken, Ammoniak, Chlorcalcium und Wasser.

Diese Beispiele zeigen zugleich, dass die Producte der Zersetzung zusammengesetzter Körper, Elemente und auch andere zusammengesetzte Körper sein können. Die Elemente werden durch chemische und physikalische Agentien nicht zersetzt, sie lassen sich aber zum Theile durch dieselben der Art umwandeln, dass andere Körper gebildet zu sein können.

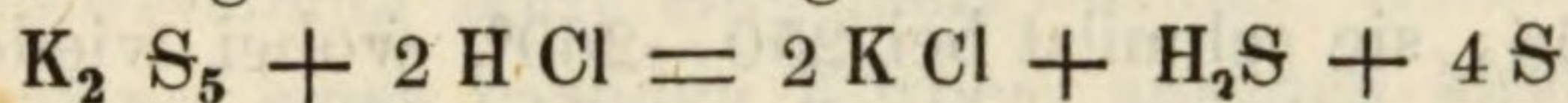
Er ist z. B. das Element Schwefel in verschiedenen allotropischen Modificationen bekannt.

In der Natur kommt der Schwefel in rhombischen Octaëdern krystallisirt vor. In dieser Form ist er löslich in Schwefelkohlenstoff, Chlor Schwefel, Benzol, Terpentinöl etc. und krystallisirt er aus diesen Lösungen in rhombischen Octaëdern, deren specifisches Gewicht $= 2,05$ und deren Schmelzpunkt bei $114,5^{\circ}$ liegt.

Bei langsamer Abkühlung des geschmolzenen octaëdrischen Schwefels krystallisirt derselbe in langen Prismen von bräunlich gelber Farbe,

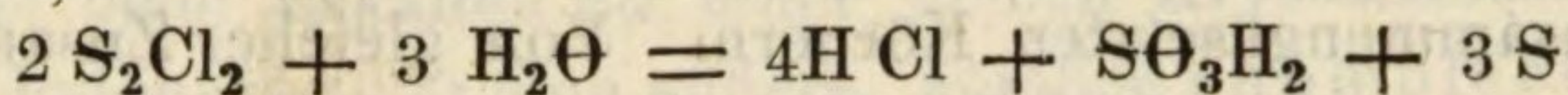
ser sogenannte prismatische Schwefel verwandelt sich unter
lung von Wärme, besonders rasch, wenn die Krystalle mit einer
Körper berührt werden, in octaëdrischen Schwefel. Er ist löslich
selben Substanzen, welche den octaëdrischen Schwefel lösen.

Wenn Verbindungen des Schwefels mit electropositiven
zersetzt werden, so entsteht löslicher amorpher Schwefel
felmilch, z. B. bei der Einwirkung von Salzsäure auf fünffach
kalium nach der folgenden Gleichung



Derselbe besitzt eine grünlich weisse Farbe und verwandelt
nach und nach in octaëdrischen Schwefel.

Unlöslicher, amorpher, weicher Schwefel wird
wenn Verbindungen des Schwefels mit electronegativen
zerlegt werden, so wenn Chlorschwefel sich mit Wasser umsetzt



Derselbe entsteht ebenfalls, wenn Schwefel mit wenig Chlorkalium,
 $\frac{1}{4}\%$ Jod oder 1% Brom auf $180-200^\circ$ erhitzt wird.

Er bildet einen gelben weichen Teig, welcher beim Schmelzen
längeren Erhitzen auf 100° in octaëdrischen Schwefel übergeht.

Unlöslichen amorphen plastischen Schwefel erhält man
beim Erhitzen des geschmolzenen octaëdrischen Schwefels auf 200°
und plötzlichem Abkühlen der Masse durch kaltes Wasser.
Man erhält eine gelblich braune, halb durchsichtige, zähe Substanz, deren
specifisches Gewicht 1,95 ist. Unter Wärmeentwicklung geht
selbe nach einigen Stunden in octaëdrischen Schwefel über.
Man findet dieser Uebergang plötzlich statt, und es steigt dabei die Tem-
peratur auf 110° .

Sauerstoff ist ebenfalls in allotropischer Form bekannt.

Lässt man durch Sauerstoff electrische Funken schlagen, oder
Phosphor, Aether, Terpentinöl und andere Körper langsam darin
so nimmt er vollständig veränderte Eigenschaften an. Er besitzt
einen eigenthümlichen Geruch, zersetzt Jodkalium, oxydirt Quecksilber
und wirkt überhaupt kräftiger oxydirend als gewöhnlicher Sauerstoff.
Diese active Modification entsteht durch die Electrolyse von verdünnter
Schwefelsäure und durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Barium-
peroxyd, so wie wenn Sauerstoff im Lichte aus den Pflanzen
entwickelt wird.

In dieser Form nennt man ihn Ozon. Bei $250^\circ-300^\circ$ geht
er in gewöhnlichen Sauerstoff über.

Auch Phosphor bildet mehrere Modificationen. In der gewöhnlichen
Form besitzt er das spec. Gew. 1,82 — 1,84 und ist bei gewöhnlicher
Temperatur wachsartig, bei 0° aber spröde. Er schmilzt bei 44° und ist
farblos, durchsichtig, löslich in Schwefelkohlenstoff, Phosphorchlorid

Eine undurchsichtige weisse bröcklige Modification entsteht, wenn Phosphor unter Wasser dem Tageslichte ausgesetzt wird. Das specifische Gewicht derselben ist 1,5. Bei 50° geht dieselbe in die normale zurück.

Eine rothe in Schwefelkohlenstoff und den anderen Lösungsmitteln unlösliche Modification des Phosphors entsteht, wenn derselbe Sonnenlichte ausgesetzt oder stark erhitzt wird. Das spec. Gew. derselben ist 2,14; sie schmilzt bei $250-260^{\circ}$, wobei wiederum gewöhnlicher Phosphor entsteht.

In neuerer Zeit ist endlich noch eine krystallinische Modification dargestellt worden, deren Eigenschaften den Phosphor zu den übrigen stellt.

Aehnliche Verhältnisse, wie bei diesen Elementen, finden sich auch bei vielen zusammengesetzten Körpern. Von gleicher Zusammensetzung, bei der Zerlegung dieselben Producte gebend, kommen sie in verschiedenen Formen vor und widerstehen mit sehr verschiedener Kraft der Wirkung chemischer und physikalischer Agentien.

Kieselsäure SiO_2 ist in zwei Modificationen bekannt.

Es gibt krystallisirte Kieselerde (Bergkrystall, Quarz), welche in kochender Kalilauge kaum löslich ist und amorphe, die sich leicht darin auflöst.

Arsenigsäure-Anhydrid As_2O_3 krystallisirt in Krystallen verschiedener Systeme und lässt sich amorph erhalten.

Eine in Octaëdern krystallisirende Modification entsteht bei der Sublimation, wenn der Dampf sich nicht geschmolzen absetzt, sondern gleich fest wird. Die Lösung der Säure in Wasser, in wässriger Salzsäure und Ammoniakflüssigkeit liefert dieselbe Modification beim Auskrystallisiren.

Die amorphe Modification entsteht bei der Sublimation des Anhydrids, wenn die Verdichtung des Dampfes bei einer dem Schmelzpunkte nahen Temperatur erfolgt. Sie bildet ein wasserhelles, schmelzbares Glas von muschligem Bruche. Nach und nach wird dasselbe trübe, opaken, undurchsichtig und die Säure geht damit in die normale Modification über. Eben so krystallisirt aus der Lösung der amorphen arsenigen Säure in rauchender Salzsäure beim langsamen Erkalten der Flüssigkeit die octaëdrische Modification und zwar unter Entwicklung von Licht. Wird die Lösung geschüttelt, wenn sie eben beginnt Krystalle abzuscheiden, so bilden sich plötzlich viele Krystalle unter grosser Lichtentwicklung.

Eine prismatische aber selten vorkommende Varietät findet sich neben dem sublimirten Mehle. Dieselbe entsteht auch, wenn Arsenigsäure-Anhydrid aus einer Lösung in wässrigem arsenigsaurem Kalium krystallisirt.

sich dieselben ohne vorher zu schmelzen.

Schwefelquecksilber HgS ist in zwei Modificationen

Amorphes entsteht beim Zusammenreiben von Quecksilber und Schwefel oder durch die Einwirkung von Schwefelmetallen auf Quecksilber oder Quecksilbersalze. Dasselbe ist schwarz.

Krystallinisches, rothes entsteht aus dem amorphen durch Zusammenstellen mit Ammonium- oder Kaliumsulphhydrat.

Diese Umwandlung lehrt eine merkwürdige Wirkung, welche die Gegenwart eines fremden Körpers ausüben kann.

Jodquecksilber Hg J_2 ist dimorph.

Roths Jodquecksilber entsteht, wenn Quecksilber unter Wasser oder Weingeist zusammengerieben werden. Es krystallisiert in quadratischen Formen; schmilzt leicht zu einer dunkel gelben Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer gelben Krystallmasse erstarrt, welcher das Jodquecksilber eine andere, nämlich rhombische Form angenommen hat. Beim weiteren Erkalten wird dieselbe dunkler und stossweise roth. Einzelne Krystalle, welche nach dem Verkalten noch gelb sind, werden bei geringer Erschütterung, bei Berührung mit einem festen Körper, ebenfalls roth.

Rohrzucker $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ kann in zwei Formen erhalten werden.

Die gewöhnliche krystallinische Modification, welche beim Erhitzen schmolzen, erstarrt beim Erkalten zu einer glasigen Masse, welche nach wieder krystallinisch wird. Wenn die geschmolzene Masse bei 38° erkaltete noch zähe Masse in dünne Fäden ausgezogen geht, so geht sie plötzlich in die krystallinische Form über, wobei eine Erhöhung der Temperatur auf 80° eintritt.

Kohlensaurer Kalk zeigt drei Formen:

Amorpher kohlensaurer Kalk entsteht bei der Einwirkung von Kohlensäure auf Kalkwasser bei niedriger Temperatur, und ist in Wasser etwas löslich. Nach und nach in der Kälte, rascher in der Wärme wird er krystallinisch, in Wasser unlöslich, nimmt derselbe bei der Temperatur, bei welcher dieser Uebergang erfolgt, verschiedene Krystallformen an. Derselbe entsteht auch, wenn man eine Lösung von Chlorcalcium in Wasser mit wässrigem kohlensaurem Ammonium bei gewöhnlicher Temperatur mischt. Es entsteht dann ein weißer amorpher Niederschlag von Calciumcarbonat, welcher, rasch abfiltrirt, gewaschen und getrocknet, unverändert bleibt und das specifische Gewicht 2.716 besitzt. Bleibt der Niederschlag aber mit der salzigen Flüssigkeit stehen, so verwandelt er sich in mikroskopische Krystalle von Arragonit. Werden die Lösungen nicht kalt, sondern kochend gemischt, so erhält man die Chlorcalciumlösung zum kohlensaurem Ammonium, so dass nur Krystalle des Arragonits entstehen.

Kalkspath krystallisirt in Formen des hexagonalen Systems, besitzt das specifische Gewicht 2,72 und ist optisch einaxig. Er bildet sich bei gewöhnlicher Temperatur bei dem Verdunsten einer Lösung von doppelt kohlensaurem Calcium, oder wenn amorphes Kalkcarbonat krystallinisch wird. Unter Druck geschmolzenes kohlensaures Calcium krystallisirt beim Erkalten zu Kalkspath. Arragonitkrystalle zerfallen bei gelindem Glühen, ohne Gewichtsveränderung, in Kalkspatkrystalle.

Arragonit bildet Krystalle des rhombischen Systems von dem specifischen Gewichte 2,949. Er ist optisch zweiaxig härter als Kalkspat, er bildet sich, wenn Kalkcarbonat bei ungefähr 100° krystallisirt.

Bei niederer und bei höherer Temperatur bildet sich also Kalkspat bei einer Temperatur von etwa 100° Arragonit.

Diesen Beispielen lässt sich noch eine grosse Anzahl anderer hinzufügen.

Augenscheinlich ist die Art der Bewegung, welche wir Wärme nennen, von grossem Einfluss bei der Entstehung der polymorphen Substanzen. Die Entwicklung von Wärme und Licht bei dem Uebergange der einen Form in die andere zeigen an, dass hierbei Wärme gebildet wird oder dass die Wärmemenge in den verschiedenen Modificationen verschieden gross ist.

Der Einfluss der physikalischen Verhältnisse, die Wirkung des Lichtes, der Wärme und der Electricität, und die Gegenwart von dieser oder jener chemischen Substanz beschränkt sich nicht auf die Zersetzung der Verbindungen oder die Umwandlung von Elementen und Verbindungen, sondern zeigt sich ganz besonders mächtig bei der Bildung chemischer Verbindungen.

Bei Gelegenheit der Besprechung der chemischen Affinität sollen auch diese Verhältnisse näher dargelegt werden.

Ueber Mischungen und Verbindungen nach veränderlichen Verhältnissen.

Die meisten festen Körper lassen sich in jedem Verhältnisse mischen. In den entstehenden Gemengen sind die einzelnen Bestandtheile oft leicht zu erkennen und lassen sich daraus auf mechanischem Wege scheiden. In Gemengen von Eisen und Schwefel z. B. sind die einzelnen Bestandtheile dem blossen oder dem bewaffneten Auge sichtbar, durch Wasser oder durch den Magneten können sie leicht getrennt werden. Zucker und Quecksiberchlorür sind, wenn sie innig gemengt sind, durch das Aeussere nicht zu unterscheiden, aber Wasser löst den Zucker aus dem Gemenge, und es bleibt das Chlorür ungelöst zurück. Viele Metalle lassen sich in allen Verhältnissen zu Legirungen zusammenschmelzen. Bisweilen sind dieselben wirkliche chemische Verbindungen, in den meisten Fällen aber nur mechanische Gemenge.

Viele ungleichartige Flüssigkeiten, wie Wasser und Alkohol, oder Alkohol und Benzol, die Kohlenwasserstoffe mischen sich in allen Verhältnissen zu gleichförmigen, durch das Ansehen nicht zu unterscheidenden Gemengen.

Durch die Einwirkung anderer Substanzen, welche einen der Bestandtheile aufnehmen (gebrannter Kalk z. B. nimmt das Wasser aus einem Gemische mit Alkohol auf) durch die Anwendung der Exosmose oder der fractionirten Destillation lassen sich solche Gemenge trennen.

Ungleiche Gase mischen sich ganz allgemein, wenn sie sich nicht verbinden, schon in Folge des Bestrebens jedes Gases, den ihm gebotenen Raum gleichmässig zu erfüllen. Jedes Gas besitzt in einem solchen gleichartig erscheinenden Gemische die Eigenschaften, welche demselben im ungemischten Zustande zukommen.

Aus Gas-Gemischen lassen sich die Bestandtheile zum Theile durch die abweichende Ausflussgeschwindigkeit der Bestandtheile, welche verschiedene specifische Gewichte besitzen, trennen, vollständig kann die Trennung erlangt werden durch Anwendung geeigneter Absorptionsmittel.

Die Verbindung der Körper von ungleichem Aggregatzustande oder von verschiedenen Flüssigkeiten erfolgt oft nach bestimmten Verhältnissen, auch wenn keine eigentlichen chemischen Verbindungen entstehen.

Eine Verbindung zweier Körper von ungleichem Aggregatzustande setzt Veränderung gewisser Eigenschaften voraus. Bei der Absorption eines Gases in einer Flüssigkeit wird die Elasticität des Gases, bei der Lösung eines festen Körpers in einer solchen aber die Cohäsion desselben überwunden, und bei der Bildung fester Hydrate tritt ein Uebergang von dem flüssigen in den starren Zustand ein.

Feste Körper, welche sich in Flüssigkeiten lösen, bedürfen zu ihrer Lösung bestimmte Mengen derselben, und die Quantitäten der auf einander einwirkenden Substanzen sind bei den verschiedenen Körpern ungleich gross. Kochsalz wird z. B. von Weingeist nur in Spuren und von wässrigem Alkohol in geringerer Quantität als von reinem Wasser aufgelöst.

Einige feste Substanzen sind bei verschiedenen Temperaturen gleich oder fast gleich löslich in derselben Flüssigkeit, so ist Chlornatrium bei verschiedenen Temperaturen fast gleich löslich in Wasser, aber die meisten festen Körper zeigen eine Steigerung der Löslichkeit mit der Zunahme der Temperatur. Diese Steigerung ist bei den verschiedenen Körpern weder gleichgross, noch steht sie bei allen Substanzen in einem constanten Verhältnisse zu der Zunahme der Temperatur:

Es lösen z. B. 100 Theile Wasser.

0° 29,23 {	Differenz						
0° 34,70 {	5,47	8,36 {	Differenz	13,32 {	Differenz		
			3,48			18,38	
0° 40,18 {	5,48	11,84 {		31,70 {			
		15,32 {	3,48	63,97 {	32,27		
0° 45,66 {	5,48	18,80 {	3,48	110,33 {	46,36		

Die Zunahme der Löslichkeit beträgt für jeden Grad über 0 bei Kalium 0,274, und bei Kaliumsulphat 0,174. Bei dem Kaliumnitrat ist die Löslichkeit viel rascher als die Temperatur steigt.

In seltenen Fällen nimmt die Löslichkeit ab, während die Temperatur steigt. Kalkhydrat, buttersaures und citronensaures Calcium und viele andere Salze zeigen dieses Verhältniss.

Die gesättigte Lösung eines festen Körpers in einer Flüssigkeit lässt sich mit mehr Flüssigkeit derselben Art in allen Verhältnissen zu ungesättigten homogenen Lösungen mischen.

Flüchtige Flüssigkeiten lassen sich von den gelösten festen Körpern, wenn dieselben nicht flüchtig oder schwerer flüchtig sind als die Flüssigkeiten, durch Destillation trennen.

Die blosse Auflösung der festen Körper in Flüssigkeiten ist mit der Entwicklung von Kälte verbunden (Kältemischungen).

Viele feste Körper lösen sich aber unter Entwicklung von Wärme in Flüssigkeiten auf, in diesen Fällen bilden sich Hydrate.

Wasserfreies schwefelsaures Kupfer z. B. nimmt Wasser unter Entwicklung von 135° Temperaturerhöhung und unter blauer Färbung auf, es bildet ein Hydrat, Kupfervitriol $\text{SO}_4\text{Cu} + 5 \text{H}_2\text{O}$ entsteht. Dasselbe löst sich unter Entwicklung von Kälte bei 4° in etwa $3\frac{1}{3}$ Theilen und bei 100° in 0,55 Theilen Wasser.

Sehr merkwürdige Verhältnisse zeigen auch wasserfreies Natriumcarbonat und Wasser. Unter Erhitzung verbinden sich dieselben zu einem Decahydrat, welches zehn Molecule Wasser enthält. In mehr Wasser löst sich dasselbe unter Abkühlung auf, die Löslichkeit steigt rasch bis 33° C. und nimmt dann plötzlich ab, um mit steigender Temperatur weiter zu nehmen. Es ist wahrscheinlich, dass bei 33° das Hydrat in Wasser und wasserfreies Salz zu zerfallen beginnt, und dass eine Salzabscheidung von Wasser ab eintritt, weil das wasserfreie Salz weniger löslich in Wasser ist als das Hydrat.

Wird eine Substanz, welche Krystallwasser enthält, erhitzt, so verliert dieselbe bei einer gewissen Temperatur das Wasser entweder vollständig oder nur zum Theile. Im letzteren Falle verliert dieselbe bei bestimmten höheren Temperaturen weitere Quantitäten. Soda $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 10 \text{H}_2\text{O}$

z. B. der Luft bei einer Temperatur von $12,05$ ausgesetzt, verliert die Hälfte des Wassers, indem aus der zehnfachgewässerten Soda fünffach gewässerte, $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$ entsteht. Bei $37,05$ verliert dieses Salz nochmals vier Molecule Wasser, und es bildet sich einfach gewässertes Natriumcarbonat $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$. Letzteres endlich verliert bei $78-100^\circ$ das Wasser vollständig.

Diese Erscheinungen, welche die Soda zeigt, haben eine gewisse Aehnlichkeit mit denjenigen, welche wir beim Abdampfen der Salzlösungen beobachten. Es findet in beiden Fällen die Trennung in ungleichartige Bestandtheile statt. Eine Salzlösung liefert Wasser und eine stärkere Lösung und endlich Salz. Ein wasserreiches Salz zerfällt in ein wasserärmeres Salz oder in wasserfreies Salz und ebenfalls Wasser.

Durch Veränderung der Natur des Lösungsmittels wird die Löslichkeit der festen Substanzen verändert. Salze, welche in Wasser gelöst sind, lassen sich durch Zusatz von Alkohol oft ausfällen. In Alkohol gelöste Körper werden umgekehrt oft durch Zusatz von Wasser zu der Lösung ausgefällt.

Die Gegenwart anderer Salze ist von grossem Einfluss auf die Löslichkeit eines Salzes, oft wird hierdurch dieselbe verringert. Es fällt z. B. Chlornatrium aus einer wässrigen Lösung von Natriumnitrat einen Theil dieses Salzes. Oft vergrössert aber auch die Gegenwart anderer Salze die Löslichkeit eines Salzes, so ist Bleinitrat löslicher in einer Lösung von Kaliumnitrat als in reinem Wasser.

Die Menge Gas, welche von einer Flüssigkeit aufgenommen werden kann, hängt ab von der Natur des Gases und der Flüssigkeit, sie wird im Allgemeinen verringert durch Erhöhung der Temperatur und wird vergrössert durch Verstärkung des Druckes.

Bei der Absorption vieler Gase in Flüssigkeiten zeigt sich innerhalb gewisser Grenzen des Druckes und der Temperatur eine einfache Regelmässigkeit, indem die absorbirte Gasmenge dem Drucke proportional ist, oder da das Volum der Gase, so lange sie dem Mariotteschen Gesetze folgen, dem darauf wirkenden Drucke umgekehrt proportional ist, so wird bei jedem Drucke ein gleiches Volum des verschieden dichten Gases absorbirt.

Aus einer Mischung von mehreren Gasen absorbirt eine Flüssigkeit von jedem Gase einen Theil und zwar weniger, als wenn sie sich ausschliesslich nur mit diesem Gase in Berührung befände. Die hierbei absorbirte Menge eines jeden Gases hängt ab von dem Drucke, welchen ebendasselbe Gas auf die Flüssigkeit ausübt, die anderen Gase verhalten sich hierbei wie ein leerer Raum.

Die Absorbirbarkeit eines Gases ist für jede besondere Flüssigkeit, für die verschiedenen Temperaturen, zu ermitteln, bestimmte Regelmässigkeiten haben sich in dieser Beziehung nicht ergeben.

Bei der Absorption der Gase erfolgt Entwicklung von Wärme.

Einige Lösungen von Gasen sieden, so wie gewisse Gemische von Flüssigkeiten von verschiedenen Siedepunkten, unter demselben Drucke bei constanten Temperaturen.

Auffallender Weise haben solche Gemische bisweilen einen Siedepunkt, welcher höher liegt als der des weniger flüchtigen Bestandtheiles. Dieses Verhältniss zeigt z. B. wässrige Salzsäure.

Ein Gramm Wasser von 0° absorbirt 0,824 grm. oder $504,8^{\text{cc}}$ (bei 0° und unter 760^{mm} Luftdruck gemessen) Salzsäuregas. Diese Lösung besteht aus drei Moleculen Wasser auf ein Molecul Chlorwasserstoff, ihr specifisches Gewicht ist 1,21. Sie raucht an der Luft, siedet bei einer niedrigeren Temperatur, bis der Siedepunkt nach und nach bis etwas über 100° steigt. Nun destillirt eine Säure über, deren specifisches Gewicht $\approx 1,1$ ist, und welche auf ein Molecul Salzsäure acht Molecule Wasser enthält. Wird diese Säure mit Wasser versetzt und alsdann gekocht, so wird sie stärker bis der Rückstand wieder die ursprüngliche Stärke und das specifische Gewicht von 1,1 besitzt und ihr Siedepunkt wieder über 100° liegt.

Wie sich eine grosse Anzahl fester Körper mit Wasser zu Hydraten verbindet, so vereinigen sich ebenfalls Flüssigkeiten und Gase mit Wasser zu bestimmten Hydraten. Brom, Chlor und schweflige Säure bilden z. B. bei 0° die Hydrate Br. $5\text{H}_2\text{O}$, Cl $5\text{H}_2\text{O}$ und $\text{SO}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

Durch Erwärmen wird die Fähigkeit der Flüssigkeiten, Gase in Lösung zu halten, im Allgemeinen verringert, durch Erkältung vergrössert, aber im Momente des Erstarrens werden die Gase, welche keine feste Hydrate bilden, plötzlich frei. Es trennt sich Gas und Flüssigkeit, wie sich beim Gefrieren einer Salzlösung fast reines Eis neben einer stärkeren Salzlösung oder neben festem Salze ausscheidet.

Ausscheidungen der Gase aus den Flüssigkeiten tritt auch ein, wenn die Lösungen mit anderen Gasen in Berührung kommen. Setzt man z. B. Wasser, welches mit Sauerstoffgas gesättigt ist, der Luft aus, so lässt es soviel davon entweichen, bis die Menge des noch absorbirten Sauerstoffes dem Partialdrucke des Sauerstoffes der atmosphärischen Luft entspricht und so viel Stickstoff wird absorbirt, als der Löslichkeit desselben bei der herrschenden Temperatur und dem Partialdruck des Stickstoffs der atmosphärischen Luft entsprechend ist.

Ein Volum Wasser absorbirt bei 13°C . und 760^{mm} Barometerstand 0,00646 Vol. Sauerstoff und 0,01210 Vol. Stickstoff, zusammen 0,01856 Vol. Gasmenge, wobei die Gasvolumen bei 0° und unter 760^{mm} Luftdruck gemessen sind. Es besteht das gelöste Gas aus 34,8 Vol. % Sauerstoffgas und 65,2 Vol. % Stickstoffgas.

Das Verhältniss der beiden unter gewöhnlichem Drucke, im Wasser gelösten Gase ist also ein verschiedenes von dem Verhältnisse der-

selben in der atmosphärischen Luft, indem letztere aus 20,7 Vol. % Sauerstoffgas und 79,3 Vol. % Stickstoffgas besteht.

Lösungen haben einen geringeren Absorptionscoëfficienten als reine Flüssigkeiten, es wird daher die Abscheidung der Gase aus denselben durch Auflösung von festen Körpern in denselben oder durch Mischung mit anderen Flüssigkeiten befördert.

In gewissen Fällen besitzen jedoch Salzlösungen einen höheren Absorptionscoëfficienten als reines Wasser besitzt, es kommen hierbei zum Theile chemische Umsetzungen, zum Theile unbekannte Verhältnisse in Wirkung.

Feste Körper, besonders solche mit grosser Oberfläche, bewirken leicht die Ausscheidung der Gase aus den Lösungen.

Das Verhalten der festen Körper, der Flüssigkeiten und der Gase zu einander findet in der practischen Chemie vielfache Anwendung.

Die Extraction, die fractionirte Destillation, die Austreibung eines flüchtigen Körpers mittelst Durchleiten eines Gases durch das Lösungsmittel, die fractionirte Krystallisation, die Abscheidung von gewissen Körpern durch Bildung von unlöslichen oder schwerlöslichen Verbindungen derselben, die Fällung durch Veränderung des Lösungsmittels beruhen darauf.

Die Verschiedenheit in der Zunahme der Löslichkeit der Salze bei steigender Temperatur bewirkt chemische Umsetzungen, sie erlaubt die Reinigung gewisser Salze.

Das Verhalten der Lösungsmittel gegen Gemische findet beim Auswaschen Anwendung.

Bunsen hat das Verhalten der Gase zu den Flüssigkeiten zu der absorptiometrischen Methode der Gasanalyse benutzt. Es wird hierbei aus der Grösse der Absorption, welche bei der Einwirkung einer gewissen Quantität einer Flüssigkeit auf ein Gemenge bekannter und in Beziehung auf ihren Absorptionscoëfficienten untersuchter Gase eintritt, auf die quantitative Zusammensetzung des Gemenges geschlossen.

Das Verhalten der Gaslösungen gegen fremde Gase, welche damit in Berührung kommen, ist zu beachten bei dem Absperren von Gasen durch Flüssigkeiten, in welchen dieselben löslich sind, indem durch diese Sperrflüssigkeiten eine Bewegung der Gase eintritt, das abgesperrte Gas tritt aus und dafür atmosphärische Luft ein, wenn beide Gase in der absperrenden Flüssigkeit löslich sind.

Ueber Verbindungen nach festen Verhältnissen.

Von den Mischungen und Lösungen bis zu den Hydraten beobachten wir den allmäligen Uebergang von Verbindungen nach willkürlichen Verhältnissen zu denjenigen nach festen Proportionen.

Mischungen lassen sich in allen beliebigen Verhältnissen herstellen,

gegen, und in noch bestimmterer Weise sind die Bedingungen der Dratbildung festgestellt.

Die einzelnen Bestandtheile der Mischungen, Lösungen und Hydrate, in denselben unverändert mit ihren wesentlichsten chemischen Eigenschaften enthalten. Es haben z. B. die Lösungen der Soda in Wasser, einfach-, fünffach- und einfach gewässerte Soda, dieselben chemischen Eigenschaften, sie setzen sich zusammen aus denjenigen der Soda und Wassers.

Der Uebergang von diesen Verbindungen nach schwankenden Verhältnissen zu denen nach festen Proportionen findet in kaum merkbaren Uebergängen statt. Es verbinden sich z. B. gebrannter Kalk und Wasser zu Kalkhydrat, welches beim Erhitzen wieder in Kalk und Wasser fällt.

Substanzen ganz anderer Art zeigen beim Erhitzen ebenfalls das Verhalten, dass sie in Wasser und einen anderen Körper, z. B. Bernsteinsäure, zerfallen, welche neben Wasser ein Anhydrid liefert, und letzteres nimmt, wie der gebrannte Kalk, Wasser auf, indem wieder Bernsteinsäure entsteht.

Das Verhalten des Kalkhydrates und der Bernsteinsäure erinnert an dasjenige der gewässerten Soda, und doch muss angenommen werden, dass die Soda in einer anderen Weise mit dem Wasser verbunden sei als der Kalk und das Anhydrid der Bernsteinsäure sind.

Diese Nothwendigkeit wird augenscheinlich, wenn wir Kalk und Bernsteinsäure mit Körpern vergleichen, welche denselben analog sind, deren Verhalten gegen Wasser oder beim Erhitzen aber ein wesentlich verschiedenes ist.

Natriumoxyd ist die Verbindung des Natriums, welche dem Kalke entspricht, dasselbe verbindet sich mit Wasser zu Natronhydrat, wie sich Calciumoxyd mit Wasser zu Kalkhydrat verbindet, aber Natronhydrat verliert beim Erhitzen das Wasser nicht wieder ab.

Bernsteinsäure lässt sich mit Essigsäure und Benzoessäure vergleichen. Diese Säuren bilden beim Erhitzen keine Anhydride. Solche bilden sich aber auf weniger einfachen Wegen, und zeigen dieselbe gegen Wasser dasselbe Verhalten wie das Anhydrid der Bernsteinsäure, indem sie Wasser aufnehmen und in die ursprünglichen Säuren zerfallen.

Diese Beispiele zeigen, dass Wasser in verschiedenartigen Körpern in abweichender Art enthalten sein kann.

Die Bezeichnung der Grenze zwischen den Verbindungen nach willkürlichen und festen Verhältnissen ist mit grosser Unsicherheit verbunden, die Uebergänge sind sehr allmählich und nur bei den Endpunkten zeigen sich die Verschiedenheiten in ganz charakteristischer Weise entwickelt.

In den Verbindungen nach festen Verhältnissen sind die einzelnen

enthalten. Die beiden gasförmigen Körper, Wasser- und Sauerstoff, vereinigen sich zu einer Flüssigkeit, sie bilden Wasser, welches bei gewöhnlicher Temperatur erstarrt. Chlorgas, um ein anderes Beispiel anzudeuten, vereinigt sich mit dem metallischen Quecksilber zu einer festen, krystallinischen Verbindung, Quecksilberchlorid. Es ist bemerkenswerth, dass die Eigenschaften des Wassers nicht zusammengesetzt sind aus den Eigenschaften der Bestandtheile, und dass dieses ebensowenig bei dem Quecksilberchlorid der Fall ist.

Da sich bei den Verbindungen nach willkürlichen Verhältnissen Eigenschaften derselben aus denen der Bestandtheile zusammensetzen, hat der Bestandtheil, welcher in der Verbindung in der größten Quantität enthalten ist, auch den Hauptantheil an den Eigenschaften derselben. Anders ist es bei den chemischen Verbindungen im engeren Sinne. Hierbei das quantitative Verhältniss, in welchem mehrere Bestandtheile zu einem neuen Körper verbunden sind, nicht den Einfluss haben auf die Eigenschaften des Bestandtheiles, welcher die Hauptmasse bildet, sondern der Character der Verbindung bestimme. Jodwasserstoff z. B. besteht aus 99,2 % Jod und 0,8 % Wasserstoff. Dieser kleine Gehalt an Wasserstoff reicht hin, um aus dem festen, schweren, dunklen, nicht sauren, wenig löslichen, schwer flüchtigen Jod, den gasförmigen, farblosen, sauren, in Wasser leicht löslichen Jodwasserstoff zu bilden.

Bei der Bildung von Verbindungen nach festen Verhältnissen treten unter allen Umständen bestimmte Quantitäten der verschiedenen Bestandtheile in Wechselwirkung, wenn sich z. B. Ammoniak, ein scharfes Gas, mit Wasser eine alkalische Flüssigkeit bildendes Gas und Chlorwasserstoff, ein saures Gas von stechendem angreifenden Geruche vereinigen, so treten bestimmte Gewichte und bestimmte Volume der beiden Gase zu diesem Producte zusammen. Sollte von dem einen oder dem anderen Gase ein Ueberschuss vorhanden sein, so tritt derselbe nicht in Wirkung. Die Mengen der sich mit einander verbindenden Bestandtheile sind in der Regel weder abhängig von der Temperatur, noch vom Drucke noch von irgend sonstigen Verhältnissen. Eine Ausnahme von dieser Regel tritt dann ein, wenn dieselben Körper sich in verschiedenen Verhältnissen verbinden können, indem in diesem Falle Temperatur, Druck oder andere Umstände das Entstehen der einen oder der anderen Verbindung bedingen können. Solche Producte der Vereinigung zweier Bestandtheile in abweichenden Verhältnissen besitzen immer sehr verschiedene Eigenschaften. Kohlenstoff verbindet sich mit Sauerstoff in zwei Proportionen, auf dieselbe Menge jenes kommt im Kohlenoxyd die Hälfte des Sauerstoffes, welche Kohlenanhydrid enthält. Kohlenoxyd ist ein geschmackloses, perman

Verbindung. Kohlensäure dagegen besitzt einen schwachsauren Geschmack, und obgleich dieses Gas reicher an dem nicht verdichtbaren Erstoffgase, als das permanente Kohlenoxydgas ist, so ist es doch durch Druck in eine Flüssigkeit überzuführen, welche in der Kälte erstarrt. Das specifische Gewicht des Gases ist 1,524. Ein Volum Wasser bei 0° löst 1,7976 Volume des Gases. Mit Ammoniak verdichtet es sich zu einer festen, weissen Masse.

Ueber die Aequivalenz.

Unter dem Ausdrücke Aequivalent versteht man die Mengen der verschiedenen Körper, welche sich zu neuen Substanzen vereinigen und die Mengen derselben, welche sich in den Verbindungen vertreten können, genauer die Mengen der verschiedenen Körper, welche eine gleiche chemische Wirkung ausüben.

Wird die Gewichtsmenge Wasserstoff, welche sich mit Jod zu Jodwasserstoff verbindet, gleich 1 gesetzt, so ist die entsprechende Jodmenge durch 127 auszudrücken. In dem Verhältnisse von 1 : 127 sind Wasserstoff und Jod aequivalent zur Bildung der Jodwasserstoffsäure.

80 Gewichtstheile Brom und 35,5 Gewichtstheile Chlor verbinden sich mit 1 Gewichtstheil Wasserstoff, indem Substanzen entstehen, welche der Jodwasserstoffsäure vollständig analog sind.

Jod, Brom und Chlor sind in den angegebenen Mengen aequivalent zur Bildung dieser analogen Verbindungen.

Wirkt Chlor auf Essigsäure ein, so entstehen Mono-, Di- und Tri-chloressigsäure, es tritt Wasserstoff aus der Essigsäure aus, und für je 1 Gewichtstheil desselben treten 35,5 Gewichtstheile Chlor in die gesamte Säure ein. Die Eigenschaften der Essigsäure sind durch die Substitution des Chlors für Wasserstoff in vieler Beziehung nicht verändert worden.

Durch Wasserstoff im Moment des Entstehens lassen sich die Chlor-essigsäuren wieder rückwärts in Essigsäure verwandeln, für je 35,5 Gewichtstheile Chlor, welche austreten, tritt hierbei ein Gewichtstheil Wasserstoff ein.

Lässt man Jod auf Anilin einwirken, so erfolgt die Substitution von 127 Gewichtstheilen Wasserstoff in dieser Base durch 127 Gewichtstheile Jod, es entsteht Jodanilin, eine dem Anilin analoge Substanz.

Hiernach ist ein Gewichtstheil Wasserstoff aequivalent 35,5 Gewichtstheilen Chlor oder 127 Gewichtstheilen Jod und da in ähnlicher Weise 80 Gewichtstheile Brom ein Gewichtstheil Wasserstoff in analogen Verbindungen ersetzen, so drücken diese Gewichtsmengen das Verhältniss der Aequivalenz von Wasserstoff und Brom aus.

Gewichtstheilen Kalium oder 108 Gewichtstheilen Silber zu analysiren. Die drei genannten Metalle sind daher in den angegebenen verhältnissen acquirant.

Wirkt Kalium oder Natrium auf Chlor-, Brom- oder Jodwasserstoffsäure ein, so werden diese Säuren zersetzt, es wird Wasser abgeschieden, und zwar immer ein Gewichtstheil desselben durch ein Gewichtstheile Kalium oder 23 Gewichtstheile Natrium. In diesen Verhältnissen ersetzen die Metalle den Wasserstoff und bilden die Haloiden Salze. Silber bildet mit Chlor, Brom und Jod Verbindungen, welche den entsprechenden Kalium- und Natriumverbindungen an die Stelle des Wasserstoffs eintreten.

Hiernach ist 1 Gewichtstheil Wasserstoff acquirant

35,5	Gewichtstheilen Chlor	23	Gewichtstheilen Natrium
80	„ Brom	39,1	„ Kalium
127	„ Jod	108	„ Silber

Diese Elemente ersetzen sich in den angegebenen Verbindungen durch diese Gewichtsmengen, sie ersetzen sich aber nicht in diesen Verbindungen durch diese Quantitäten, sondern, immer und unter allen Umständen mit diesen Mengen oder mit diesen Quantitäten, welche in einfacher Beziehung zu denselben stehen, in denselben Verbindungen ein. In der Salpetersäure und in den Nitraten ersetzt ein Gewichtstheil Wasserstoff, 23 Gewichtstheile Natrium, 39,1 Gewichtstheile Kalium und 108 Gewichtstheile Silber ebenfalls acquirant. In der Schwefelsäure und in den Sulphaten und so fort in den verschiedensten Verbindungen sind diese Substanzen in diesen Verhältnissen acquirant. Chlor, Brom und Jod sind nicht nur in den Wasserstoffsäuren in den entsprechenden Metallverbindungen, sondern auch in den verschiedenen Substitutionsproducten der organischen Chemie gleichwerthig.

Wie sich die Elemente in bestimmten Mengen zu chemischen Verbindungen vereinigen, wie ebenfalls durch bestimmte Mengen der Elemente in zusammengesetzten Körpern Substitution eintritt, wie sich auch verschiedene zusammengesetzte Körper in bestimmten Verhältnissen wechselseitig um und durch die doppelte Zersetzung kann das Aequivalentgewicht der Verbindungen erkannt und die Aequivalentgewichte der einzelnen Bestandtheile erschlossen werden. Es wird z. B. die Wirkung von einem Aequivalente Kalium oder Natrium auf ein Aequivalent Wasserstoff frei, und es entsteht ein Aequivalent Kalium-Natronhydrat. Die Lösungen derselben in Wasser sind alkalische Flüssigkeiten. Wird zu diesen Lösungen eine wässrige Lösung von Chlorwasserstoff zugesetzt, so verschwindet auf der einen Seite die alkalische und auf der anderen Seite die saure, scharfe Flüssigkeit, es steht ein neutrales Salz in Lösung. Die Flüssigkeit enthält nun

Chlorkalium oder Chlornatrium und Wasser, indem Salzsäure und Kali- oder Natronhydrat durch doppelte Zersetzung diese Körper liefern. Durch Abdampfen lassen sich Salz und Wasser trennen, und die Mengen der gebildeten Salze bestimmen. Hatte man vorher festgestellt, wie viel Natronhydrat entstanden war durch die Einwirkung von 23 Gewichtstheilen Natrium auf Wasser, so kennt man nun das Aequivalenz-Verhältniss von Natrium zu Natronhydrat und von Natronhydrat zu Chlorwasserstoffsäure.

23 Gewichtstheile Natrium bilden 40 Gewichtstheile Natronhydrat, dieselben sind äquivalent 36,5 Gewichtstheilen Chlorwasserstoffsäure, bestehend aus einem Äquivalente Wasserstoff und einem Äquivalente Chlor.

Lässt man auf ein Äquivalent Salzsäure in Wasser gebrannten Kalk einwirken, so entsteht ebenfalls eine neutrale Flüssigkeit, es sind hiezu 28 Gewichtstheile gebrannter Kalk erforderlich. Durch 20 Gewichtstheile gebrannte Magnesia oder 76,5 Gewichtstheile Aetzbaryt würde derselbe Erfolg herbeizuführen sein. Es entstehen hierbei neben Wasser Chlorcalcium, Chlormagnesium oder Chlorbarium.

36,5 Gewichtstheile Chlorwasserstoff liefern bei diesen Umsetzungen

9	„	Wasser
55,5	„	Chlorcalcium
47,5	„	Chlormagnesium
104	„	Chlorbarium.

Werden die 9 Gewichtstheile Wasser durch den electrischen Strom zersetzt, so liefern sie einen Gewichtstheil Wasserstoff und acht Gewichtstheile Sauerstoff.

Der Wasserstoff dieser 9 Gewichtstheile Wasser stammt aus der Salzsäure, der Sauerstoff aus den Oxyden des Calciums, Magnesiums oder Bariums. Es stellt sich das Äquivalentgewicht des Sauerstoffs hiernach zu 8 heraus.

In den 55,5 Gewichtstheilen Chlorcalcium sind enthalten 35,5 Gewichtstheile Chlor und 20 Gewichtstheile Calcium, im gebrannten Kalke kommen auf 8 Gewichtstheile Sauerstoff ebenfalls 20 Gewichtstheile Calcium. Diesem Metalle kommt hiernach das Äquivalentgewicht 20 zu. Die Anwendung derselben Rechnung führt für Barium zu dem Äquivalentgewichte 68,5 und für Magnesium zu 12.

Lässt man auf eine Lösung eines Äquivalentes = 104 Gewichtstheile Chlorbarium Schwefelsäure einwirken, so entsteht ein weisser unlöslicher Niederschlag von Bariumsulphat neben Salzsäure.

104 Chlorbarium geben 36,5 Gewichtstheile Salzsäure

	116,5	„	Bariumsulphat
zusammen	153	„	
Hievon ab für Chlorbarium	104	„	
Bleiben für Schwefelsäure	49	„	

Ein Aequivalent Chlornatrium	$(35,5 + 23 = 58,5)$	
liefert mit Schwefelsäure	36,5	Gewichth. Salzsäure und
	71	Natriumsulphat
	zusammen	107,5
Hiervon ab für Chlornatrium	58,5	
Bleiben für Schwefelsäure	49	

Beide Versuche ergeben hiernach 49 als das Aequivalentgewicht der Schwefelsäure.

49 Gewichtstheile Schwefelsäure bestehen aus

Wasserstoff 1 Gewichtstheil = 1 Aequivalent

Sauerstoff 32 Gewichtstheile

Schwefel 16 Gewichtstheile.

Auch im Schwefelwasserstoffe sind auf ein Aequivalent Wasserstoff 16 Gewichtstheile Schwefel enthalten und dieselbe Menge Schwefel kommt im Schwefelsilber auf ein Aequivalent Silber. Diese Grösse ergibt sich hiernach als der Ausdruck für das Aequivalent des Schwefels.

Die Menge Salpetersäure, welche 36,5 Gewichtstheile Salzsäure oder 49 Gewichtstheile Schwefelsäure aequivalent ist wird durch 63 Gewichtstheile bezeichnet. Dieselbe enthält:

Wasserstoff 1 Gewichtstheil = 1 Aequivalent,

Sauerstoff 48 Gewichtstheile,

Stickstoff 14 Gewichtstheile.

Ebenfalls 14 Gewichtstheile Stickstoff sind im Ammoniak mit drei Gewichtstheilen Wasserstoff verbunden. Diese Mengen verbinden sich mit einem Aequivalent Salzsäure zu Salmiak. Auf ein Aequivalent Chlor kommen also im Salmiak vier Gewichtstheile Wasserstoff und 14 Gewichtstheile Stickstoff. Es ergibt sich hiernach das Aequivalentgewicht des Stickstoffs zu 14.

Viele Elemente können ihre chemische Wirksamkeit in verschiedenen Mengen ausüben und es folgt hieraus, dass denselben mehrere Aequivalente zuerkannt werden müssen.

Zur Illustration dieses Verhältnisses mögen die folgenden Beispiele dienen.

Schwefel verbrennt an der Luft zu Schwefligsäure - Anhydrid und dieses lässt sich mit Sauerstoffgas zu Schwefelsäure-Anhydrid verbinden.

Auf 8 Gewichtstheile Sauerstoff finden wir in dem ersteren ebenfalls 8 Gewichtstheile Schwefel, in dem letzteren aber 5,33 Gewichtstheile dieses Elementes, oder bei zu Grundelegung des Aequivalentgewichtes von 16 für Schwefel finden sich im Anhydrid der schwefligen Säure 16 Gewichtstheile Sauerstoff und in dem Anhydrid der Schwefelsäure 24 Gewichtstheile desselben. Schweflige Säure und Schwefelsäure sind Substanzen von einer gewissen Analogie. Das Verhalten dieser beiden

Säuren verlangt, dass die Quantität Schwefel in denselben als eine constante Grösse angenommen werde, und es sind alsdann die 16 Sauerstoff in dem Anhydrid der schwefligen Säure gewissermaassen äquivalent den 24 Sauerstoff in dem Schwefelsäure-Anhydrid.

Magnesium, Calcium, Zink, Eisen, Mangan und einige andere Metalle bilden eine grosse Anzahl analoger Verbindungen. Die Äquivalente des Magnesiums und Calciums ergaben sich früher zu 12 resp. 20. Eisen vertritt in den analogen Verbindungen diese Mengen durch 28 Gewichtstheile und Mangan durch 27,5 Gewichtstheile. Diese Mengen verbinden sich mit 8 Gewichtstheilen Sauerstoff zu analogen Oxyden, welche als Oxydule bezeichnet werden.

Eisen und Mangan bilden mit einigen anderen Elementen, mit Chrom und Aluminium, eine Gruppe, welche ebenfalls viele analoge Verbindungen liefert. Es sind dieses die Oxyde und die denselben entsprechenden Körper.

Betrachten wir, welche Mengen dieser Elemente sich mit 8 Gewichtstheilen, einem Äquivalente Sauerstoff, zu Oxyden verbinden, so erhalten wir für Mangan 18,3, für Eisen 18,7, für Chrom 17,4 und für Aluminium 9,1 Gewichtstheile.

Diese Gewichte für Eisen und Mangan sind aber nur zwei Drittel der Mengen, welche sich für diese Metalle aus den Oxydulverbindungen als die äquivalenten Mengen für 12 Magnesium oder 20 Calcium ergeben hatten. Legen wir die Gewichtsmengen für Eisen und Mangan, welche sich aus den Oxydulverbindungen derselben als ihre Äquivalente ergeben hatten, bei der Berechnung der Verbindungen, welche denjenigen des Aluminiums und Chroms analog sind, zu Grunde, so findet sich, dass dieselben sich mit 12 Gewichtstheilen Sauerstoff in diesen Verbindungen verbunden haben.

Die vier genannten Metalle bilden mit Kalium, Schwefelsäure und Wasser ganz analoge Verbindungen, die Alaune. Gehen wir bei der Betrachtung dieser Salze aus von dem Äquivalentgewichte des Kaliums, so finden wir, dass dieselben auf ein Äquivalent = 39,1 Gewichtstheile dieses Metalles, 64 Schwefel = 4 Äquivalente, 128 Sauerstoff = 16 Äquivalente und 216 Wasser = 24 Äquivalente enthalten, hierzu kommen in:

Chromalaun	52,2	Gewichtstheile	Chrom
Eisenalaun	56	„	Eisen
Manganalaun	55	„	Mangan
Aluminiumalaun	27,4	„	Aluminium.

In diesen Quantitäten sind die vier Metalle in diesen Verbindungen äquivalent.

Schwefelsäure, Mangansäure und Chromsäure sind ähnliche Verbindungen. In denselben ist eine gleiche Menge Sauerstoff mit 16 Schwefel, 27,5 Mangan oder 26,1 Chrom verbunden. Es sind in diesen Verbindungen diese Mengen äquivalent.

Die Ueberchlorsäure und Uebermangansäure sind ebenfalls analoge Verbindungen. Auf dieselbe Menge Sauerstoff enthalten sie 35,5 Chlor, also ein Aequivalent und 55 Mangan. Hiernach würde die letztre Zahl das Aequivalentgewicht des Mangans ausdrücken, sie ist das Doppelte der Grösse, welche sich aus den Manganoxydulverbindungen und aus der Mangansäure ableitet, sie stimmt überein mit dem Gewichte, welches in dem Manganalaun auf je ein Aequivalent Kalium sich findet.

Die chemische Analogie erlaubt, wie vorstehend erörterte Beispiele zeigen, dass denselben Elementen in verschiedenen Verbindungen eine verschiedene Aequivalenz zugeschrieben werde. Für manche Elemente ist es schwer zu entscheiden, welches Aequivalentgewicht den einfachsten Ausdruck für die Verbindungen derselben abgibt, mit welchen anderen Elementen dieselben analoge Verbindungen bilden, und es ist, in Folge dessen über das Aequivalentgewicht derselben keine Einigung zu erzielen gewesen.

Da die Aequivalentgewichte sich nicht für alle Verbindungen als gleich ergeben, beruhen die Zahlen, welche für dieselbe Annahme gefunden haben, vielfach auf Convenienz. Diese Zahlen besitzen nur einen relativen Werth. Anstatt von dem Wasserstoff als Einheit auszugehen, kann irgend ein andres Element, z. B. Sauerstoff, mit irgend einer Zahl bei den Vergleichen zu Grunde gelegt werden. Da Wasserstoff aber das kleinste Aequivalent von allen bekannten Elementen besitzt, so ist es auch zweckmässig, diese kleinste Grösse als Einheit zu bezeichnen.

Die folgende Tabelle enthält die bis jetzt für Elemente angesehenen Stoffe nebst ihren Zeichen und den denselben gewöhnlich beigelegten Aequivalentgewichten.

Die Zeichen sind Abkürzungen der lateinischen Namen der Elemente, sie drücken zugleich die Mengen aus, mit welchen die Elemente in Verbindung eintreten.

Aluminium Al	= 13,7	Chlor Cl	= 35,5
Antimon Sb	= 122	Chrom Cr	= 26,1
Arsen As	= 75	Didym D	= 47,5
Barium Ba	= 68,5	Eisen Fe	= 28
Beryllium { Be = 4,7 ¹⁾		Erbium E	= ? 56,3
{ Be = 7,0 ²⁾		Fluor Fl	= 19
Blei Pb	= 103,5	Gold Au	= 197
Bor B	= 10,9	Indium In	= ? 37,0 0
Brom Br	= 80	Jod J	= 127
Cadmium Cd	= 56	Jridium Jr	= 99
Cäsium Cs	= 133	Kalium K	= 39,1
Calcium Ca	= 20	Kobalt Co	= 29,5
Cerium Ce	= 46	Kohlenstoff C	= 6
		Kupfer Cu	= 31,7
		Lanthan La	= 46,4
		Lithium Li	= 7

1) Beryllerde = BeO.

2) Beryllerde = B₂O₃

Magnesium Mg	= 12	Stickstoff N	= 14
Mangan Mn	= 27,5	Strontium Sr	= 43,8
Molybdän Mo	= 48	Tantal Ta	= 68,8 ⁵⁾
Natrium Na	= 23	Tellur Te	= 64
Nickel Ni	= 29,4	Terbium Tb	= ?
Niobium Nb	= 48,8	Thallium Tl	= 204
Norium No	= ?	Thorium Th	= 57,86 ⁶⁾
Osmium Os	= 99,6	Titan Ti	= 25
Palladium Pd	= 53,3	Uran U	= 60
Phosphor P	= 31	Vanadium V	= 68,6
Platin Pt	= 98,7	Wasserstoff H	= 1
Quecksilber Hg	= 100	Wismuth Bi	= 210
Rhodium Rh	= 52,2	Wolfram W	= 92
Rubidium Rb	= 85,4	Yttrium Y	= 34 = 30,85
Ruthenium Ru	= 52,2	Zink Zn	= 32,6
Sauerstoff O	= 8	Zinn Sn	= 59
Schwefel S	= 16	Zirkonium $\left\{ \begin{array}{l} \text{Zr} = 22,4^7) \\ \text{Zr} = 33,6^8) \\ \text{Zr} = 44,8^9). \end{array} \right.$	
Selen Se	= 39,7		
Silber Ag	= 108		
Silicium $\left\{ \begin{array}{l} \text{Si} = 14^3) \\ \text{Si} = 21^4) \end{array} \right.$			

Wenn zwei oder mehrere dieser Zeichen zusammengestellt werden, so drückt dieses aus, dass eine Verbindung aus den Elementen besteht, welchen die gebrauchten Zeichen beigelegt worden sind. Zugleich ist damit ausgedrückt, in welchen Mengen die einzelnen Bestandtheile in der Verbindung enthalten sind, indem die Zeichen auch eine quantitative Bedeutung haben. HO bedeutet nicht nur Wasser, sondern es bedeutet 9 Gewichtstheile Wasser, indem die Aequivalente der Elemente zusammengenommen das Gewicht der Verbindung bilden. Fe_2O_3 bedeutet Eisenoxyd und zwar 2×28 Gewichtstheile Eisen und 3×8 Gewichtstheile Sauerstoff, 28 und 8 sind die Aequivalentgewichte des Eisens und Sauerstoff und die Zahl neben dem Zeichen sagt an, wie oft ein Aequivalent in Verbindung getreten ist.

Anstatt des Zeichens O für Sauerstoff wird zuweilen ein Punkt über das sonstige Zeichen gesetzt, also für Wasser anstatt HO das einfachere Zeichen H. In derselben Weise wird für Schwefel ein senkrechter Strich angewandt.

3) Kieselsäure = SiO_2 .

4) Kieselsäure = SiO_3 .

5) Tantalsäure = TaO_2 .

6) Thorerde = ThO .

7) Zirkonerde = ZrO .

8) Zirkonerde = Zr_2O_3 .

9) Zirkonerde = ZrO_2 .

Gesetz der multiplen Proportionen.

In dem Vorstehenden ist dargelegt worden, dass es unmöglich ist allen Elementen, für alle Verbindungen derselben, ein bestimmtes Aequivalentgewicht beizulegen, und es ist gezeigt worden, dass dieses Verhältniss darin begründet ist, dass viele Elemente, je nach den Umständen, verschiedene chemische Functionen erfüllen. Das Aequivalenz-Verhältniss zweier Elemente ist nur dann ein constantes, wenn die chemische Wirkungsweise derselben eine constante ist. Sobald diese bestimmte Voraussetzung fehlt können sich andere Aequivalenz-Verhältnisse zeigen. Wechselt ein Element seine chemische Wirkungsweise, so tritt damit ein Wechsel in der Aequivalenz desselben ein.

Wenn man z. B. die Mengen Metall, welche in der Schwefelsäure den Wasserstoff substituieren können, vergleicht, so findet man, dass zur Bildung von Oxydulsalz, hierzu für je ein Gewichtstheil Wasserstoff 28 Gewichtstheile Eisen und zur Bildung von Oxydsalz nur 18,66 Gewichtstheile dieses Metalles erforderlich sind. Es sind also 18,66 und 28 Gewichtstheile desselben Metalles aequivalent zur Bildung nicht analoger Verbindungen.

Wie früher dargelegt worden ist, sind sowohl 18,66 als auch 28 Gewichtstheile Eisen mit gewissen Mengen anderer Elemente zur Bildung analoger Verbindungen aequivalent.

Wie viele verschiedene Aequivalentgrössen bei den Elementen aber auch in Betracht kommen mögen, unter allen Umständen erfolgt die Vereinigung mehrerer Elemente zu Verbindungen in festen Verhältnissen und in Mengen derselben Körper, welche in einfachen Proportionen zu einander stehen. Diese Regelmässigkeit tritt nicht deutlich hervor, wenn man die Zusammensetzung von constanten Mengen der verschiedenen Verbindungen betrachtet, sondern nur dann, wenn die Mengen des einen Bestandtheiles einer Verbindung als feststehend angenommen, und hiernach die Menge der anderen Bestandtheile derselben berechnet wird.

Einige Elemente scheinen nur in einem Verhältnisse Verbindungen eingehen zu können, andere zeigen die Fähigkeit Verbindungen in mehreren Verhältnissen bilden zu können. In besonders hohem Grade z. B. Stickstoff und Mangan.

Es enthalten in 100 Theilen

Stickstoffoxydul	63,6	Stickst. und	36,4	Sauerst. d. i. auf	14	Stickst.	8	Sauerst.
Stickstoffoxyd	46,67	„	„	53,33	„	d. i. „	14	„ 16 „
Salpetrigsäure-								
Anhydrid	36,8	„	„	63,2	„	d. i. „	14	„ 24 „
Untersalpeter-								
säure-Anhydrid	30,4	„	„	69,56	„	d. i. „	14	„ 32 „
Salpetersäure-								
Anhydrid	25,9	„	„	74,1	„	d. i. „	14	„ 40 „

ganhyper-	63,4	„	„	36,6	„	d. i.	„	27,5	„	16	„
gansäure	53,4	„	„	46,6	„	d. i.	„	27,5	„	24	„
ermangan-											
re	49,5	„	„	50,5	„	d. i.	„	27,5	„	28	„

Dass die Vereinigung der Elemente in bestimmten Quantitäten er-
e, wurde zuerst von Richter erkannt, derselbe stellte das Gesetz der
stanten Proportionen auf. Später fand Dalton, dass gewisse Elemente
verschiedenen Verhältnissen, welche in einfachen Beziehungen zu ein-
er stehen, Verbindungen bilden können. Diese Thatsache bezeichnet
als das Gesetz der multiplen Proportionen.

Atomistische Lehre.

Durch die Erkenntniss der Thatsache, dass die Elemente sich in
timmten Mengen mit einander verbinden, wurde Dalton zu der Vor-
lung geführt, dass die Materie nicht bis ins Unendliche theilbar sei,
dern, dass sie aus nicht weiter theilbaren Partikeln, aus Atomen, be-
e, und dass jede Art von Materie eine bestimmte und eigenthümliche
nze der Theilbarkeit besitze, so dass also die Atome ein verschieden
sses Gewicht besitzen, wie die Aequivalente der verschiedenen Stoffe
einer verschiedenen Gewichtsgrösse sind.

Nach dieser Vorstellung entstehen die zusammengesetzten Körper
dem Zusammentritt mehrerer Atome zu einem Systeme, in welchem
es einzelne Atom noch in seiner Eigenthümlichkeit vorhanden ist.
se Lehre wird besonders durch die Erkenntniss gestützt, dass viele
stanzen von gleicher elementarer Zusammensetzung verschiedene
enschaften besitzen und unter dem Einfluss einwirkender Agentien in
entlich von einander abweichende Producte zerfallen können. Amei-
saurer Aethyläther, essigsaurer Methyläther und Propionsäure besitzen
3. genau dieselbe elementare Zusammensetzung, welche durch die For-
 $C_6H_6O_6$ ausgedrückt wird. Die beiden Aether sind neutrale Flüssig-
ten, die dritte isomere Substanz ist aber eine Säure.

Ameisensaurer Aethyläther siedet bei $55,3^{\circ}$ und hat bei 0° das
cifische Gewicht 0,939. Wird derselbe mit Kalilauge gekocht, so
stehen ameisensaures Kalium und Aethylalkohol. Dahingegen siedet
gsaurer Methyläther bei 58° , das specifische Gewicht desselben ist
 0° 0,9328 und beim Kochen mit Kalilauge liefert derselbe Kalium-
tat und Methylalkohol. Propionsäure endlich siedet bei 140° , sie be-
t bei 0° das specifische Gewicht 1,0161 $^{\circ}$ und bildet mit Kalihydrat
pionsaures Kalium und Wasser.

Diese Verschiedenheiten, bei gleicher elementarer Zusammensetzung,

wenn dieselben in verschiedener Weise zu näheren Gruppen, erst zu den ganzen Körpern vereinigt sind.

In den Salzen, welche Krystallwasser enthalten, nehmen falls an, dass Wasser und Salz als solche und nicht nur ihren theilen nach darin enthalten seien. Diese Annahme setzt vor die Bestandtheile auch in diesen Körpern zu näheren Gruppen diese zu den ganzen Verbindungen zusammentreten.

Aus der Summe der elementaren Atome baut sich das zusammengesetzte Atom, welches als ein Molecul bezeichnet wird, auf demselben die einzelnen Bestandtheile gesonderte Räume erhält. kann die Theilung derselben nur bis zu einer gewissen Grenze gesetzt werden, indem, wenn diese Grenze überschritten wird, sprüngen Molecule in einfachere Molecule oder in Atome werden müssen.

Zur Bestimmung der absoluten Grösse der Atome sind Mittel bekannt aber augenscheinlich wird die relative Grösse durch die Aequivalentgewichte ausgedrückt oder sie steht in einfachen Verhältnisse zu denselben, sie ist ein einfacher Bruch oder ein Multiplum derselben.

Geht man von der Annahme aus, dass die Grösse des stoff-Atoms durch 1 ausgedrückt werde, so führen die bei der Aequivalenz-Verhältnisse dargelegten Thatsachen zu dem Resultat, dass das Atomgewicht für Chlor, indem sowohl eine unpaare als eine paare Anzahl Wasserstoffatome durch Chlor, in dem Verhältnisse von 1 zu 35,5 vertretbar sind, und Chlor in geringerer Quantität keinem bekannten zusammengesetzten Molecule findet. Da Uebersäure ClO_8H und Uebermangansäure $\text{Mn}_2\text{O}_8\text{H}$ vollständig analoge Verbindungen sind, so ergiebt sich das Atomgewicht des Mangans $= 2$ Aequivalenten. In den Alaunen sind 55 Mangan aequivalent Eisen 52,2 Chrom und 27,4 Aluminium. Wenn das Atomgewicht des Mangans 55 ist, so drücken obige Zahlen mit einiger Wahrscheinlichkeit die Grösse der Atome der genannten Elemente aus.

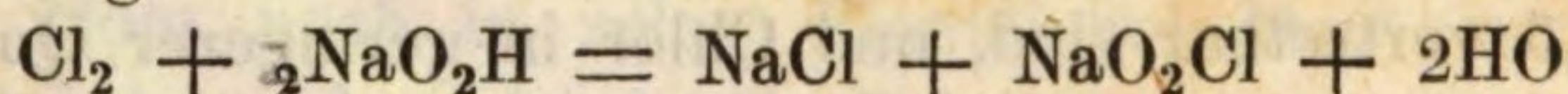
Eisen und Mangan bilden mit einer grossen Anzahl anderer Metalle, mit Zink, Magnesium, Kobalt, Nickel, Cadmium, Kupfer, Platin, Silber, Gold, sehr viele analoge Verbindungen, und wenn jenen Metallen Atomgewichte beizulegen sind, welche doppelt so gross als die Gewichte der Metalle sind, welche als ihre Aequivalente Annahme gefunden haben, so müssen den anderen Metallen Atomgewichte beigelegt werden, welche die Hälfte der Aequivalente derselben sind.

Man hat die Aequivalentgewichte der Metalle durch die Sauerstoff-Aufnahmegungscapacität bestimmt, dieselbe ist bei einigen Metallen, je nach den Verhältnissen, verschieden. Für Eisen haben sich 28 und 18,66

als ihr gewöhnlich angenommenes Aequivalentgewicht, so versteht sich von selbst, dass dasselbe die doppelt so grosse chemische Wirkung hat, als das Aequivalent besitzt.

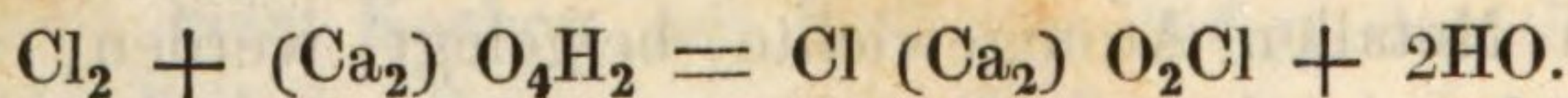
Bezeichnet man die chemische Wirkung eines Aequivalentes in der Weise, dass man sagt, es komme eine Affinität zur Geltung, so würden gewisse Atome eine wechselnde Anzahl von Affinitäten äussern. Die Atome des Eisens und Mangans würden in den Oxydulverbindungen die Metalle mit zwei Affinitäten wirksam auftreten, in den Oxydverbindungen aber mit drei Affinitäten. Bei einer späteren Gelegenheit wird sich jedoch ergeben, dass letzteres nicht richtig ist, indem in diesen Verbindungen die Atome dieser Metalle nicht drei, sondern vier Affinitäten äussern, dass in denselben je zwei Atome vereinigt auftreten und zu dieser Vereinigung von jedem Atom eine Affinität verwandt worden ist, dass von den acht Affinitäten der beiden Atome nur sechs Affinitäten weitere Wirksamkeit treten können.

Die Annahme, dass das Atomgewicht des Calciums doppelt so gross ist, als das Aequivalentgewicht desselben ist, zieht die Forderung nach sich, dass die Atomgewichte für Barium, Strontium und Blei ebenfalls nach den doppelten Aequivalentgewichten zu setzen sind. Für diese Forderung scheint noch besonders die Verschiedenheit der Einwirkung von Chlor auf die Hydrate der Alkalien und der alkalischen Erden zu sprechen. Leitet man nämlich Chlorgas in Lösungen der Hydrate der Alkalien, so entsteht unterchlorigsaures Salz und Chlorid, nach der folgenden Gleichung.



Anders gestaltet sich die Reaction aber, wenn Chlor auf trocknes Chlorcalciumhydrid geleitet wird. Es entsteht eine Substanz, welche sich nicht verhält wie ein Gemenge von Chlorcalcium und unterchlorigsaures Calcium, indem sie nicht zerfliesslich ist, wie es der Fall sein würde, wenn Chlorcalcium enthielte. Alkohol löst leicht Chlorcalcium. Der gebildeten Substanz wird solches durch dieses Lösungsmittel nicht entzogen, und ist es auch aus diesem Grunde nicht darin anzunehmen, es ist vielmehr wahrscheinlich, dass die Substanz, weil das Atom Calcium zwei Affinitäten äussert, eine Doppelverbindung ist, in der ein halbes Molecul Chlorcalcium und ein halbes Molecul unterchlorigsaurer Kalk zu einem Molecul vereinigt sind.

Man hätte hiernach:



In allen bekannten Fällen äussert Wasserstoff nur eine Affinität. Chlor, Brom und Jod bethätigen in den meisten Verbindungen, welche sie eingehen, ebenfalls nur eine Affinität. Es fällt das für diese Elemente angenommene Aequivalentgewicht mit ihrem Atomgewichte zusammen.

Jodterchlorid das Jod als dreiwerthig, und in den Sauerstoffverbindungen des Chlors, Broms und Jods scheinen die Atome dieser Elemente in sehr verschiedenen und höheren Werthen wirksam sein zu können.

Wasserstoff als einwerthig angesehen führt zu der Annahme, dass Stickstoffs, Phosphors, Arsens und Antimons in dem Ammoniak, Phosphorwasserstoff und den analogen Verbindungen als dreiwerthig betrachtet werden können, ein Atom derselben, wenn wir das Aequivalent und Atomgewicht der Elemente für identisch erachten, drei Affinitäten zur Bindung des Wasserstoffs wirksam zeigen.

Mangansäure, Chromsäure, Schwefelsäure und Selensäure analoge Verbindungen; wenn das Atomgewicht des Mangans 55 und das des Chroms 52,2 ist, so muss dasjenige des Schwefels und Selenfalls doppelt so gross sein als das auf eine andre Kette von Atomen gegründete Aequivalentgewicht derselben ist. Das Atomgewicht des Schwefels würde also 32 und dasjenige des Selen 79,4 sein. Wenn der Fall ist, so würde das Molecul der Schwefelsäure doppelt so gross sein, als früher angenommen worden ist, es würde dann aber sich nicht mit einem Aequivalente Kalium, sondern mit zwei Aequivalenten zu neutralen Salzen verbinden und sich in jeder Beziehung wie eine basische Säure verhalten müssen. Dieses ist in der That der Fall, dasselbe gilt ebenfalls für Selensäure. Von der zweibasischen Schwefelsäure und Selensäure ausgehend, würde man zu denselben Resultaten gelangen, als auf dem eingeschlagenen Wege, im Betreff des Verhältnisses der Aequivalentgewichte zu den Atomgewichten bei diesen Elementen kommen.

Eine sehr wohl characterisirte Gruppe von Elementen wird aus Schwefel, Selen, Tellur und Sauerstoff gebildet. Das Verhalten der Sauerstoffverbindungen dieser Elemente gegen Kalium oder Natrium ist abweichend von demjenigen der entsprechenden Verbindungen des Broms und Jod gegen die genannten Metalle. In den letzteren Fällen entstehen Chlor- Brom- oder Jodmetalle unter Entwicklung von Wasserstoff, wohingegen in den andern Fällen nicht die Oxyde etc. entstehen, welche den Haloidsalzen entsprechen. Wirkt Kalium oder Natrium auf Wasser ein, so wird zwar auch Wasserstoff entwickelt, der Körper, welcher daneben entsteht, enthält ausser Sauerstoff auch noch Wasserstoff. Er enthält zwei Aequivalente Sauerstoff zu jedem der andern Bestandtheile ein Aequivalent. Man hätte eine Verbindung von Sauerstoff und Metall bei dieser Zersetzung erwarten sollen, wenn das Atom Sauerstoff nur eine Affinität äussern könnte, dasselbe aber doppelt so gross als das Aequivalentgewicht und dasselbe dann nicht eine, sondern zwei Affinitäten, so lässt sich das Verhalten kommen der Hydrate der Alkalien verstehen; indem dann das S

Die Schwefel- Selen- und Tellurverbindungen, welche den Hydraten entsprechen, sind ebenfalls bekannt.

Man hat:

KO_2H	KS_2H	KSe_2H	KTe_2H
Kalihydrat	Schwefelkalium- Schwefelwasserstoff	Selenkalium- Selenwasserstoff	Tellurkalium. Tellurwasserstoff

Man könnte annehmen, diese Verbindungen entsprächen den Körpern mit Krystallwasser, und es würde nach dieser Annahme das Kalihydrat z. B. aus Kaliumoxyd und Wasser bestehen. Wenn dieses der Fall wäre, würde es beim Erhitzen in diese Bestandtheile zerfallen müssen. Dieses geschieht aber nicht, und daher ist anzunehmen, dass das Kalihydrat eine eigentliche chemische Verbindung und, dass das Entstehen desselben durch die zweiwerthige Natur des Sauerstoffs bedingt sei.

In dem Vorstehenden sind einige Gründe dargelegt worden, welche für die Existenz von getrennten Massentheilen, Atomen, in den Verbindungen sprechen und für die Annahme, dass die Atome verschiedener Elemente nicht immer eine gleiche Anzahl von Affinitäten äussern und, dass endlich die Atomgewichte sehr vieler Elemente nicht übereinstimmen mit den Gewichten, welche als Ausdruck ihrer Aequivalenz angesehen werden.

Für die Annahme von Atomgewichten, welche doppelt so gross sind als die Aequivalentgewichte, spricht bei einer Anzahl von Elementen insbesondere noch der Umstand, dass dieselben in Verbindungen niemals einer unpaareren Aequivalentzahl vorkommen sondern immer in paarer Aequivalentzahl in Wirksamkeit treten.

Gesetz der paaren Aequivalentzahlen.

Die Zusammensetzung einer sehr grossen Anzahl von Verbindungen des Kohlenstoffs, Sauerstoffs, Schwefels, Selens und Tellurs liessen die Thatsache erkennen, dass in denselben diese Elemente immer in paarer Aequivalentzahl vorkommen. Diese Regelmässigkeit veranlasste die erneuerte Untersuchung derjenigen Körper, deren Zusammensetzung von der selben abweichend gefunden worden war, oder deren Moleculargewicht sich nicht mit derselben in Uebereinstimmung befand.

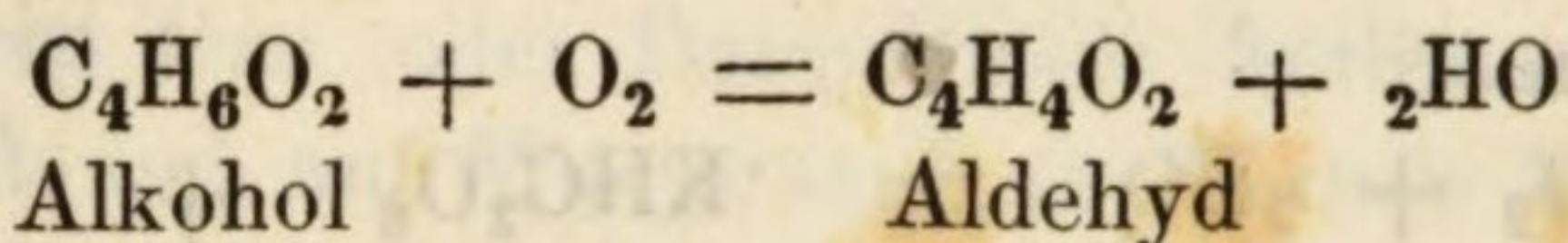
Das Resultat dieser Untersuchungen war in allen Fällen die Herstellung der Uebereinstimmung. Die Nothwendigkeit hiervon leuchtet ein, wenn die kleinste vorkommende Quantität der genannten Elemente gleich zwei oder sonst einer paaren Anzahl von Aequivalenten ist.

Wenn dieses der Fall ist, so muss, wenn Wasser bei chemischen Umsetzungen entsteht oder assimilirt wird, die Quantität desselben immer durch zwei Aequivalente desselben oder ein Multiplum dieser

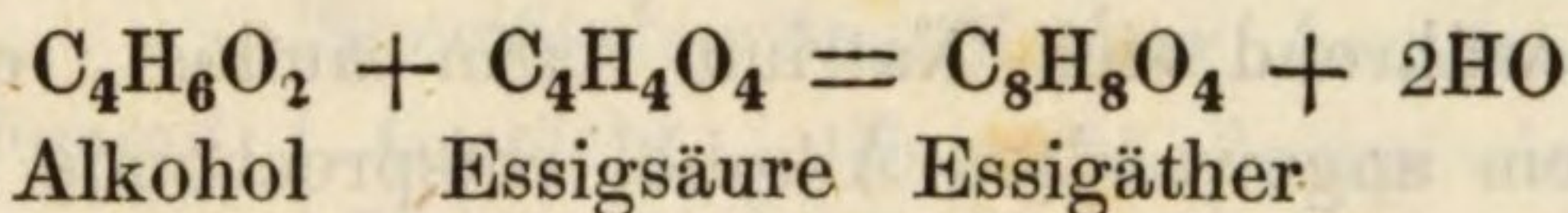
ter muss Kohlensäure bei den chemischen Metamorphosen ebenfalls in paarer Aequivalentzahl auftreten, sie muss dann auch eine basische Säure sein.

Diese Forderungen finden sich in der Wirklichkeit bestätigt.

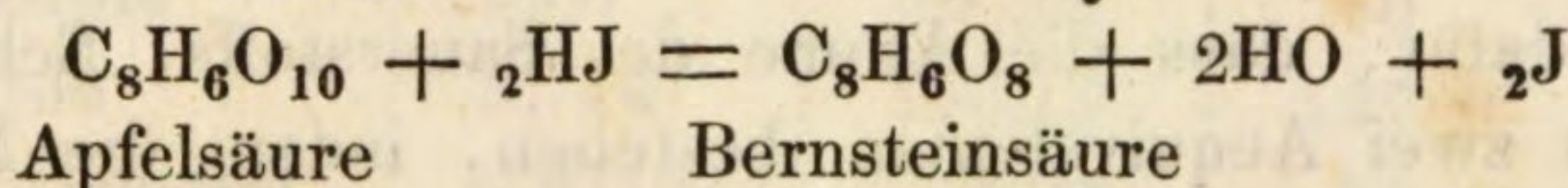
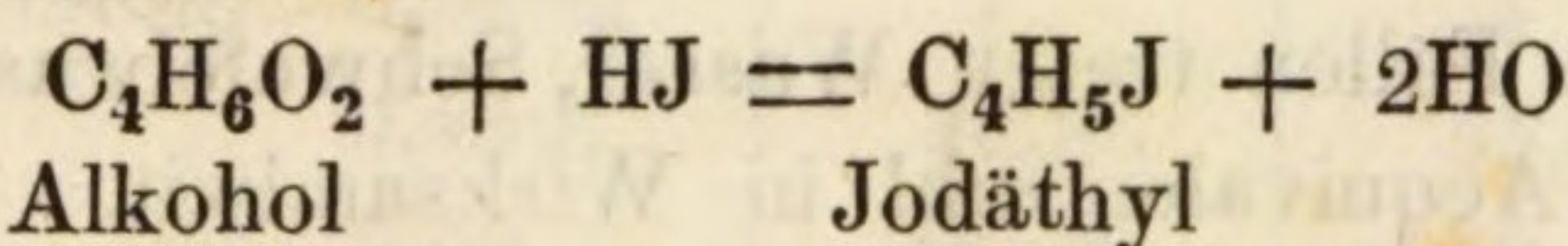
Alle Alkohole geben bei ihrem Uebergange in Aldehyde Aequivalente Wasserstoff ab, und es entstehen gleichzeitig Wasser.



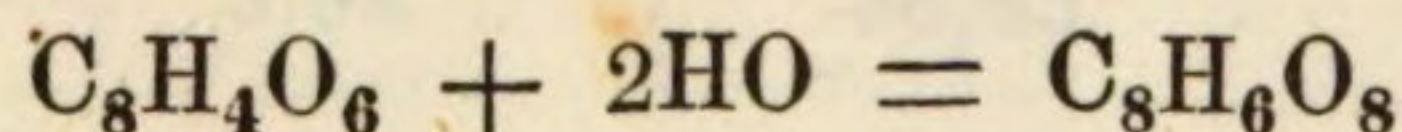
Indem eine einbasische Säure mit einem einbasischen Alkohol zu einem gemischten Aether vereinigt, treten gleichzeitig Wasser aus.



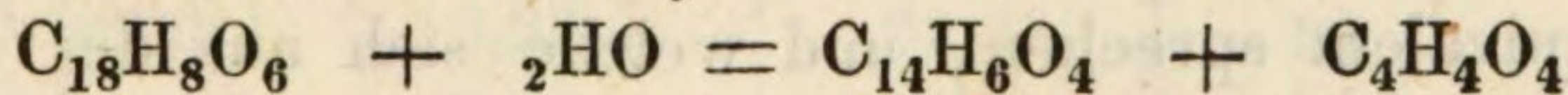
Dasselbe tritt ein, wenn ein Alkohol in das Chlorür, Bromür, Jodür seines Radicals übergeführt wird, und wenn eine Alkoholsäure Jodwasserstoff reducirt wird.



Die Säureanhydride assimiliren 18 Gwth. Wasser wenn sie in Säuren übergehen

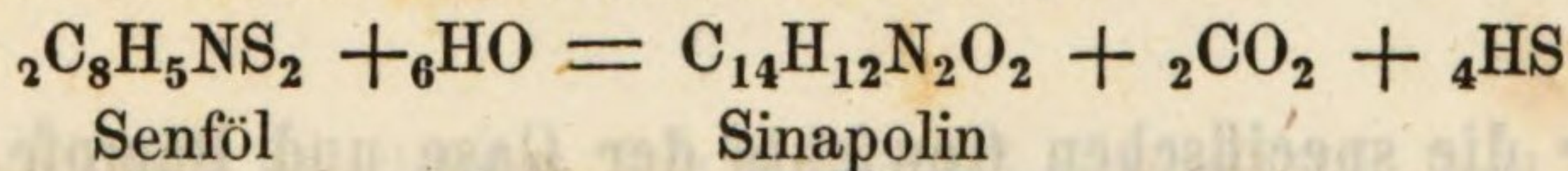


Bernsteinsäureanhydrid Bernsteinsäure

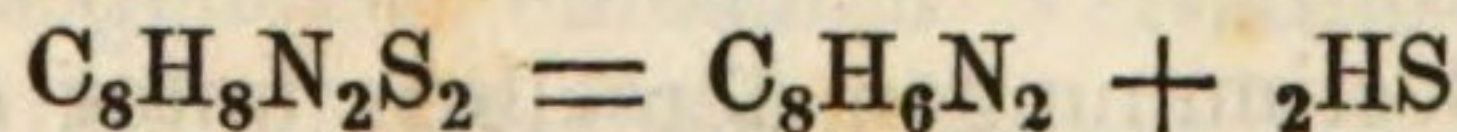


Essigbenzoesäure Benzoesäure Essigsäure
Anhydrid

Senföl setzt sich bei Gegenwart eines Metalloxydes mit V Sinapolin, Kohlensäure und Schwefelwasserstoff um

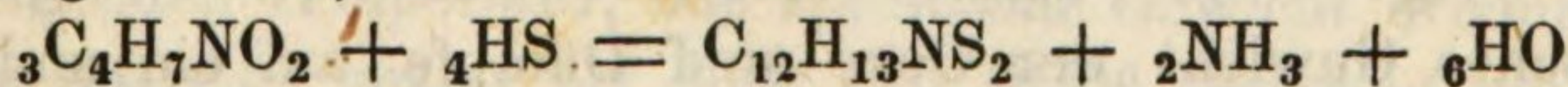


Thiosinamin zerfällt in Sinamin und Schwefelwasserstoff



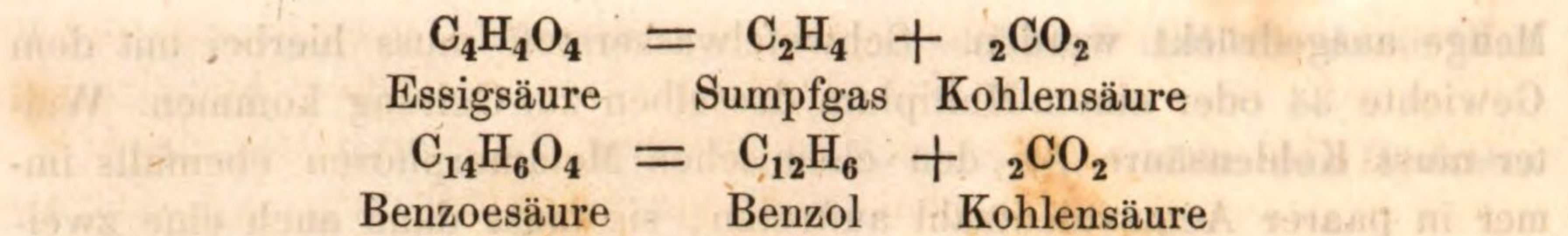
Thiosinamin Sinamin

Die Aldehydammoniake zersetzen sich mit Schwefelwasserstoff in schwefelhaltige Basen, Ammoniak und Wasser.

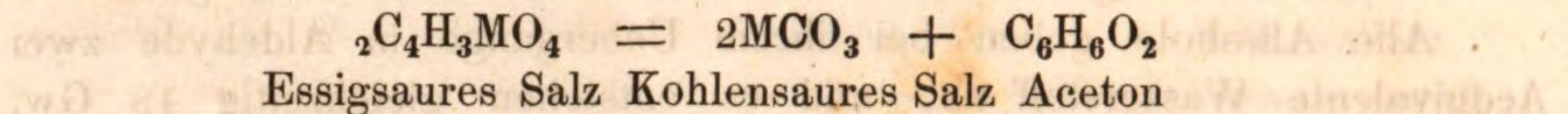


Aldehyd-Ammoniak Thialdin

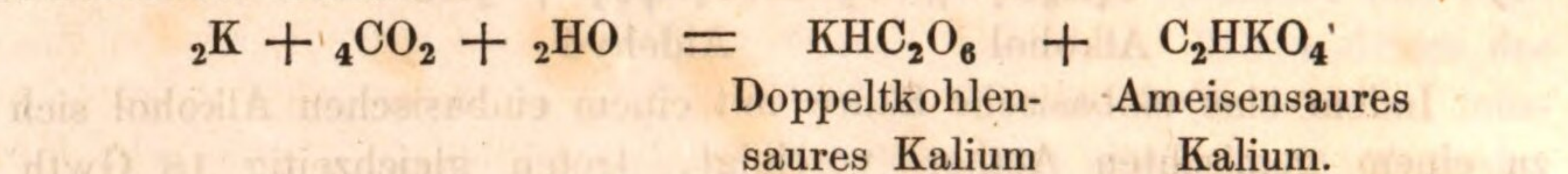
Alle einbasischen organischen Säuren zerfallen mit einem Überschuss alkalischer Basen erhitzt, in Kohlensäure und in einen Wasserstoff.



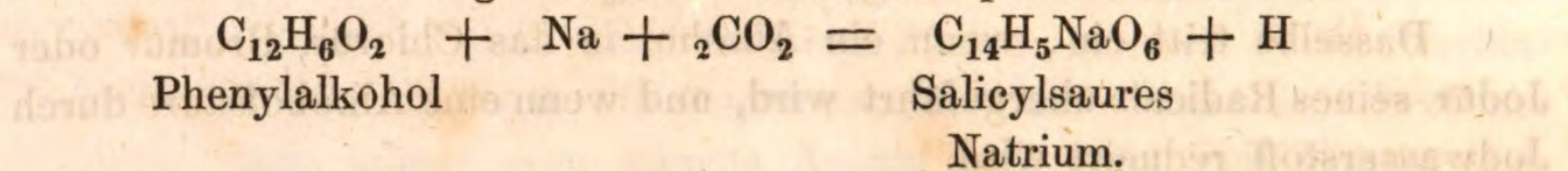
Als neutrale Salze erhitzt, zerfallen die Säuren in Ketone und kohlen-saures Salz.



Kalium, Wasser und Kohlensäure bilden ameisensaures und doppelt-kohlensaures Kalium.



Durch Einleiten von Kohlensäure in Phenylalkohol oder die Homo-logen desselben, während sich Natrium darin auflöst, entsteht Salicyl-säure oder die dem angewandten Alkohol entsprechende Säure.



In allen diesen Fällen treten Wasser, Schwefelwasserstoff und Koh-lensäure in paarer Aequivalentzahl in Wirksamkeit. Es spricht diese Regelmässigkeit dafür, dass die Atome des Sauerstoffs, Schwefels und Kohlenstoffs aus zwei Aequivalenten bestehen, indem die Mengen der genannten Elemente, welche hierdurch bezeichnet werden, die geringsten Quantitäten derselben sind, welche bei chemischen Umsetzungen thätig auftreten.

Den Gründen, welche für die Annahme der Verschiedenheit von Atom und Aequivalent sprechen, und welche sich aus der Betrachtung des chemischen Verhaltens der Körper ergeben, stehen sehr wichtige Gründe zur Seite, zu denen das physikalische Verhalten derselben führt. Wir wenden uns zunächst zur Betrachtung der specifischen Gewichte der Gase und Dämpfe.

Ueber die specifischen Gewichte der Gase und Dämpfe.

Gay-Lussac's Bestimmungen derselben unter gleichen Umständen, bei gleicher Temperatur und unter gleichem Drucke, führten zu dem merkwürdigen Resultate, dass dieselben in einer einfachen Beziehung zu ihren Aequivalentgewichten stehen. Wenn sowohl Aequivalentgewicht als auch specifisches Gewicht der Gase und Dämpfe auf ein und dieselbe Einheit bezogen wurden, so ergab sich, dass das specifische Gewicht ent-weder identisch mit dem Aequivalentgewichte sei oder in einem rationalen Verhältnisse zu demselben stehe.

Die Bestimmung der specifischen Gewichte der Gase erfolgt in der

Art, dass das Gewicht eines gleichen Volumens atmosphärischer Luft, unter denselben Verhältnissen, als Einheit zu Grunde gelegt wird. Sobald dann das Verhältniss des specifischen Gewichtes der Luft zu dem des Wasserstoffes bekannt ist, können alle Bestimmungen leicht auf dieses Gas als Einheit berechnet werden, und da das Aequivalent des Wasserstoffs den Aequivalentgewichten als Einheit dient, so stellen sich nun bei einem Vergleiche der Aequivalentgewichte und der specifischen Gewichte die Beziehungen derselben zu einander übersichtlich heraus.

Die folgende Tafel enthält die specifischen Gewichte der elementaren Körper, deren Gas oder Dampfdichte bestimmt worden ist, auf atmosphärische Luft und auf Wasserstoff als Einheit bezogen, nebst den gewöhnlich angenommenen Aequivalentgrössen derselben.

Element	Specifisches Gewicht Luft = 1	Specifisches Gewicht H = 1	Aequiva- lentgewicht
Wasserstoff	0,0692	1	1
Chlor	2,440	35,26	35,5
Brom	5,54	80,05	80
Jod	8,716	126,15	127
Stickstoff	0,9713	14,03	14
Quecksilber	7,03	101, 5	100
Cadmium	3,94	56,93	56
Sauerstoff	1,1056	15,97	8
Schwefel	2,23	32,23	16
Selen	5,68	82,08	39,7
Tellur	9,08	131, 2	64
Phosphor	4,50	65,02	31
Arsenik	10,6	153,1	75

Die bei dem Vergleiche der specifischen Gewichte und der Aequivalentgewichte sich zeigenden einfachen Verhältnisse treten nur dann hervor, wenn die Bestimmung der Dampfdichte bei einer genügend hohen Temperatur ausgeführt wurde. Es hatten z. B. frühere Bestimmungen der Dampfdichte des Schwefels, bei einer den Siedepunkt desselben nicht viel übersteigenden Temperatur, das specifische Gewicht dreimal so gross ergeben, als dasselbe später bei 860° und 1040° bestimmt wurde. Dass die Zahlen für das specifische Gewicht und die Aequivalentgewichte nicht genau die einfachen Verhältnisse zeigen, ist darin begründet, dass die Beobachtungsfehler bei der Bestimmung der Dampfdichte leicht etwas hoch ausfallen, insbesondere ist das specifische Gewicht des Wasserstoffs,

Bei dem Wasserstoffe, bei Chlor, Brom, Jod und Stickstoff ist das Verhältniss von specifischem Gewichte zu dem Aequivalentgewichte wie 1, aber bei Sauerstoff, Schwefel, Selen und Tellur wie 2 : 1.

Quecksilber und Cadmium gehören ebenfalls zu der ersten Gruppe, während Arsen und Phosphor zu der andern gehören. Bei diesen Elementen finden sich besondere Verhältnisse und sollen dieselben daher zuerst nicht beachtet, später aber noch besonders besprochen werden.

Wenn wir uns zu dem Sauerstoff, Schwefel, Selen und Tellur wenden, so ergibt sich, dass sich zu den früher dargelegten Gründen, welche aus dem chemischen Verhalten dieser Elemente ergeben, und welche zu sprechen scheinen, dass ein Atom derselben gleich zwei Aequivalenten sei, nun noch der Grund reiht, dass, wenn dieses angenommen wird, sich ebenfalls bei diesen Elementen die Atomgewichte und specifischen Gewichte in Uebereinstimmung befinden.

Das Gewicht dieses Grundes wird bedeutend gesteigert durch folgende Verhältnisse.

Die Untersuchung der specifischen Gewichte der zusammengesetzten Gase und Dämpfe hat nämlich zu der Erkenntniss geführt, dass dieselben Gesetze erfüllen, welche gleich sind den Volumen der elementaren Bestandtheile, welche die Verbindung bilden, oder welche einen einfachen Theil dieser Volume erfüllen. Der erste Fall liegt vor, wenn sich

Wasserstoff und Chlor verbinden, es tritt hierbei keine Verdichtung ein, zwei Volume Salzsäuregas bestehen aus einem Volum Chlor und einem Volum Wasserstoff. Ein andres Verhältniss zeigen Wasserdampf und Schwefelwasserstoff, indem zwei Volume derselben aus einem Volum Sauerstoffgas oder Schwefeldampf und aus zwei Volumen Wasserstoff bestehen. Bei der Vereinigung von Sauerstoff oder Schwefel und Wasserstoff tritt also eine Condensation von drei Volumen auf zwei Volume.

Zur Illustration eines dritten Falles dient Ammoniakgas. Zwei Volume desselben bestehen aus einem Volum Stickstoff und drei Volumen Wasserstoffgas. Diese vier Volume der elementaren Bestandtheile Ammoniaks sind in demselben also zu zwei Volume condensirt.

Ein Volum Wasserstoff und ein Volum Chlor sind gleich je einem Aequivalent dieser Elemente. Bei denselben fällt die Grösse für das Aequivalent mit derjenigen des Atoms zusammen, das Atom derselben besitzt eine Affinität, und sie lassen sich daher als monovalente Elemente bezeichnen.

Ein Volum Stickstoff ist gleich einem Aequivalent oder einem Atom derselben, es äussert drei Affinitäten im Ammoniak, indem es drei Atome Wasserstoff bindet und lässt er sich daher als trivalent bezeichnen.

Ein Volumen Sauerstoff oder Schwefel sind aber gleich zwei Aequivalenten, je ein Aequivalent ist gleich einem halben Volum, welches sich mit

sation. Die regelmässige Verdichtung auf zwei Volume zeigt dann, wenn für Sauerstoff und die analogen Elemente eine Atomenzahl angenommen wird, welche doppelt so gross als ihr Aequivalentgewicht gegenüber, ist, das Atom derselben ist alsdann als Elementes zu bezeichnen.

Bei sehr vielen andern gas- oder dampfförmigen zusammengesetzten Körpern, deren Moleculargrösse sicher bestimmt war, so dass Vergleich zwischen dieser Grösse und dem specifischen Gewicht führbar war, zeigte sich ebenfalls eine regelmässige Condensation auf zwei Volume.

In der folgenden Tabelle findet sich für einige Körper die Moleculargrösse, ihr Moleculargewicht und des specifischen Gewichtes ihrer Gase und Dämpfe.

Substanz	Formel	Specifisches Gewicht Luft = 1	Specifisches Gewicht H = 1	Moleculargewicht
Jodwasserstoff	HJ	4,3677	63,1	127
Bromwasserstoff	HBr	2,7512	39,75	81
Cyanwasserstoff	NC ₂ H	0,9359	13,5	26
Chlorcyan	NC ₂ Cl	2,1285	30,75	62
Stickoxyd	NO ₂	1,0399	15	46
Phosphorwasserstoff	PH ₃	1,1910	17,2	34
Arsenikwasserstoff	AsH ₃	2,6950	38,94	78
Phosphorchlorür	PCl ₃	4,8765	70,4	133
Sumpfgas	C ₂ H ₄	0,5546	8,0	28
Aethylen	C ₄ H ₄	0,9706	14,0	52
Chloräthylen	C ₄ H ₄ Cl ₂	3,4434	49,7	99
Essigsäure	C ₄ H ₄ O ₄	2,12	30,6	60
Aethylalkohol	C ₄ H ₆ O ₂	1,6133	23,3	46
Chloräthyl	C ₄ H ₅ Cl	2,219	32,0	62
Aethylamin	NC ₄ H ₇	1,57	22,6	43
Triäthylstilbin	SbC ₁₂ H ₁₅	7,438	107,4	267
Triäthylphosphinoxid	PC ₁₂ H ₁₅ O ₂	4,60	66,30	134
Benzoessäure	C ₁₄ H ₆ O ₄	4,27	61,7	122
Amylen	C ₁₀ H ₁₀	2,386	34,47	70
Triamylen	C ₃₀ H ₃₀	7,6	109	210

Auch bei diesen Verbindungen ist das einfache Verhältniss des Moleculargewichtes zu dem specifischen Gewichte, beide bezogen auf Wasserstoff, ein ganzzahliges.

selbe Einheit, nur eine annähernde. Die Unsicherheit im Betreff der Bestimmung der wirklichen specifischen Gewichte bringt diese mit sich. Es muss bei den zusammengesetzten Körpern die Bestimmung der Dampfdichte ebenfalls bei einer Temperatur vorgenommen werden, welche viel über dem Siedepunkt liegt, indem das specifische Gewicht sonst nicht constant gefunden wird. Es war früher die Dampfdichte der Essigsäure bei einer niederen Temperatur zu 2,74—2,86 gefunden worden. Neuere Bestimmungen bei 219°—231° C. ergaben dieselbe aber zu 2,12—2,17, welches einer Raumerfüllung von zwei Volumen entspricht. Für die in der vorstehenden Tafel enthaltenen Gase sehr verschiedener Art und von sehr verschiedener Moleculargrösse, deren Zahl sehr vergrössert werden könnte, ergibt sich das einfache Gesetz, dass in gleichen Räumen eine gleiche Anzahl von Moleculen enthalten sind.

Bei sehr vielen andern Gasen und Dämpfen zeigt sich diese Regelmässigkeit in der Raumerfüllung unter gleichen Umständen nicht, wenn für dieselben die nach den Aequivalentgewichten einfachsten Moleculargrössen angenommen werden.

Die folgende Tabelle enthält eine Anzahl solcher Substanzen.

Substanz	Formel	Specifisches Gewicht Luft = 1	Specifisches Gewicht H = 1	Aequivalentgewicht
Wasser	OH	0,6239	9	9
Schwefelwasserstoff	SH	1,1786	17	17
Selenwasserstoff	SeH	2,7950	40,39	40,7
Tellurwasserstoff	TeH	4,4900	64,89	65
Schwefeligsäure-Anhydrid	SO ₂	2,2186	32	32
Schwefelsäure-Anhydrid	SO ₃	3,0000	43	40
Kohlenoxyd	CO	0,9709	14	14
Kohlensäure	CO ₂	1,5252	22	22
Schwefelkohlenstoff	CS ₂	2,6345	38	38
Stickoxydul	NO	1,5252	22	22
Cyan	C ₂ N	1,8026	26	26
Chlorsilicium	SiCl ₂	5,9390	85,8	85
Quecksilberchlorid	HgCl	9,8000	141	135,5

Ein Vergleich der specifischen Gewichte und der Aequivalentgewichte dieser Körper zeigt, dass letztere nicht zwei Volume, sondern nur ein Volum erfüllen. Sobald aber die Atomgewichte für Sauerstoff, Schwe-

fel, Selen, Tellur, Kohlenstoff, Quecksilber und Silicium doppelt so gross angenommen werden, als die gewöhnlichen Aequivalentgewichte dieser Elemente sind, fällt auch hier die abweichende Condensation fort, alsdann zeigt sich auch bei diesen Verbindungen die normale Condensation auf zwei Volume, indem alsdann die Grösse der Molecule dieser Verbindungen ebenfalls doppelt so gross ist.

Volum-Theorie.

Die Erkenntniss der Aequivalenzverhältnisse, welche durch Richter zu dem Gesetze der constanten Proportionen führte, und woran sich Dalton's Gesetz der multiplen Proportion anschloss, fand in des letzteren Atomlehre ihren bestimmtesten Ausdruck.

Gay-Lussac's Bestimmungen der Zusammensetzung von Gasen nach ihrem Volum liessen erkennen, dass die Volume der sich verbindenden Gase in einem einfachen Verhältnisse zu einander und zu dem Volum der Producte in Gas- oder Dampfform stehen.

Dem Gesetze der multiplen Proportionen entsprechend fand sich, dass wenn zwei Gase in mehreren Verhältnissen zu chemischen Verbindungen zusammentreten, auch hierbei die Volume einfache Verhältnisse zeigen.

Die stöchiometrischen Untersuchungen von Berzelius haben vorzüglich gezeigt, dass die einfachen Beziehungen der Volume und der Gewichte der sich verbindenden Gase in der That bestehen. Durch ihn wurden die Gesetze Richters, Daltons und Gay-Lussac's bestätigt und verallgemeinert.

Von verschiedenen Seiten wurde bald nach Gay-Lussacs Entdeckungen versucht dieselben theoretisch zu begründen.

Arogrado¹⁾ nahm an, dass die Anzahl der Theilchen, in welche sich eine Substanz beim Uebergange in den Gaszustand auflöse, in gleichen Raumtheilen aller Gase, ohne Ausnahme, gleich gross sei, Gleichheit des Druckes und der Temperatur vorausgesetzt.

Ampère und Berzelius kamen aber zu der Ansicht, dass gleiche Volume Gas eine gleiche Anzahl Atome enthalten, und dass also die specifischen Gewichte der Gase auch ihre Atomgewichte seien, wenn beide auf dieselbe Einheit bezogen würden.

Man hat hiernach zwei Volumtheorien zu unterscheiden. Die eine versuchte Berzelius in die Wissenschaft einzuführen, die andre ist, wie es scheint, mit Erfolg, durch Gerhardt und Laurent eingeführt worden. Sie begründet einen neuen Zeitabschnitt in der Geschichte der Chemie, indem durch dieselbe ein Weg eingeschlagen zu sein scheint,

1) L. Meyer, die modernen Theorien der Chemie. S. 20.

welcher zu einem Verständnisse des Zusammenhanges der chemischen Verbindungen führen dürfte. Sie knüpft sich an die Ansichten Aroga-dro's an und soll zur Unterscheidung als Moleculartheorie bezeichnet werden.

Berzelius setzte bei dem Sauerstoffgase Atom und Aequivalentgewichte gleich und musste nun für Wasserstoff, Stickstoff und Chlor annehmen, bei ihnen sei das Atomgewicht nur halb so gross, als das Aequivalentgewicht angenommen wurde, wenn nämlich gleiche Gasvolumen eine gleiche Anzahl Atome der verschiedenen Elemente enthalten.

Man hat hiernach:

Sauerstoff 1 Volum = 1 Atom = O = 8 Gwth.

Wasserstoff 1 „ = 1 „ = H = $\frac{1}{2}$ „

Stickstoff 1 „ = 1 „ = N = 7 „

Chlor 1 „ = 1 „ = Cl = 17,75 Gwth.

Wenn das Volum, welches 8 Gwth. Sauerstoff erfüllen, als Einheit betrachtet wird, so erfüllt ein Gewichtstheil Wasserstoff zwei Volume, und die Gase, von denen ein Molecul den Raum von zwei Gewichtstheilen Wasserstoff einnimmt vier Volume.

Der Ausdruck „Condensation auf vier Volume,“ welcher oft gebraucht wird, gründet sich auf diese Annahme des Volums von 8 Gwth. Sauerstoff als Einheit.

Da das Aequivalentverhältniss von Sauerstoff zu Wasserstoff wie 8 : 1 ist, und Wasserstoff überhaupt nicht mit einem geringeren Gewichte als durch die Zahl 1 ausgedrückt wird, wie früher dargelegt worden ist, in chemische Verbindungen eintritt, so machte Berzelius die Annahme, ein Aequivalent des Wasserstoffs, Stickstoffs, Chlors und anderer Elemente bestehe aus zwei untrennbaren Atomen.

Als Zeichen für diese Aequivalente als Doppelatome führte derselbe durchstrichene Buchstaben ein. Die Formel für Wasser war hiernach z. B. HO , sie zeigte an, dass dasselbe aus einem Volum oder Aequivalent Sauerstoff und zwei Volumen oder einem Aequivalente = einem Doppelatom Wasserstoff bestehe.

Die durch Berzelius eingeführte Volumtheorie behauptete sich nicht, und erst in Folge der Entwicklung der organischen Chemie konnten Gerhardt und Laurent der Moleculartheorie Annahme verschaffen. Nach dieser bilden die zwei Volume Wasserstoff im Wasser nicht ein Aequivalent, sondern zwei Aequivalente, zwei Atome, welche jedes einzeln durch verschiedene Substanzen vertretbar sind. Das Atom des Sauerstoffes ist nun nicht mehr gleich einem Aequivalente, sondern gleich zwei Aequivalenten, und es ist der bivalente Sauerstoff im Wasser die Ursache des Zusammenhanges der Verbindung, derselbe bindet die beiden Atome Wasserstoff desselben.

Moleculartheorie.

Die Thatsache, dass die Gase und Dämpfe sowohl der einfachen Stoffe, als auch diejenigen der zusammengesetzten, unzersetzt flüchtigen Körper, bei Temperaturen, welche hoch genug über ihrem Siedepunkte liegen, sich gegen Druck und Wärme, bei dem Zusammendrücken und bei der Ausdehnung, gleich verhalten, führt zu der Annahme, dass dieselben in gleichen Volumen unter demselben Druck und bei derselben Temperatur eine gleiche Anzahl getrennter Theilchen enthalten. Diese Annahme ist in neuerer Zeit wesentlich gestützt worden durch die Ideen, welche über das Wesen der Wärme, als Bewegung der Molecule, in Aufnahme gekommen sind.

Weiter führt die Thatsache, dass die Gase und Dämpfe von solchen Substanzen, deren Moleculargewicht feststeht, eine Uebereinstimmung zwischen diesen Gewichten und ihren specifischen Gewichten zeigen, zu der nothwendigen Folgerung, dass auch bei den einfachen Gasen und Dämpfen diese Uebereinstimmung herrschen müsse, und dass also durch das specifische Gewicht der Gase und Dämpfe der unzersetzt flüchtigen Körper ganz allgemein ihr Moleculargewicht angegeben werde.

Es sind also nicht die Atomgewichte, sondern die Moleculargewichte, welche durch das specifische Gewicht bestimmt werden, obgleich sich bei vielen Elementen, wie früher gezeigt worden ist, auch eine Uebereinstimmung des specifischen Gewichtes und Atomgewichtes findet.

Die folgende Tabelle zeigt das Verhältniss vom Aequivalent, Atom und Molecul bei einer Anzahl von elementaren und zusammengesetzten Gasen und Dämpfen.

Substanz.	Aequivalent.		Atom.		Molecular.		Dichte H=2
	Formel.	Gewicht.	Formel.	Gewicht.	Formel.	Gewicht.	
Wasserstoff . . .	H	1	H	1	H ₂	2	2
Chlor	Cl	35,5	Cl	35,5	Cl ₂	71	70,52
Brom	Br	80	Br	80	Br ₂	160	160,1
Jod	J	127	J	127	J ₂	254	252,3
Chlorwasserstoff . . .	HCl	36,5			HCl	36,5	36,46
Bromwasserstoff . . .	HBr	81			HBr	81	79,5
Jodwasserstoff . . .	HJ	128			HJ	128	126,2
Sauerstoff	O	8	O	16	O ₂	32	31,94
Schwefel	S	16	S	32	S ₂	64	64,44
Selen	Se	39,7	Se	79,4	Se ₂	158,8	164,16
Tellur	Te	64	Te	128	Te ₂	256	262,4
Wasser	HO	9			H ₂ O	18	18
Schwefelwasserstoff . .	HS	17			H ₂ S	34	34
Selenwasserstoff . . .	HSe	40,7			H ₂ Se	81,4	80,78
Tellurwasserstoff . . .	HTe	65			H ₂ Te	130	129,78
Schwefligsäure-Anhydrid	SO ₂	32			SO ₂	64	64
Schwefelsäure - Anhydrid	SO ₃	40			SO ₃	80	86
Stickstoff	N	14	N	14	N ₂	28	28,06
Phosphor	P	31	P	31	P ₄	124	120,04
Arsenik	As	75	As	75	As ₄	300	306,2
Ammoniak	NH ₃	17			NH ₃	17	17
Phosphorwasserstoff . .	PH ₃	34			PH ₃	34	34,4
Arsenikwasserstoff . . .	AsH ₃	78			AsH ₃	78	77,9
Quecksilber	Hg	100	Hg	200	Hg	200	203
Quecksilberchlorür . .	Hg ₂ Cl	235,5			HgCl	235,5	236
Quecksilberchlorid . .	HgCl	135,5			HgCl ₂	271	283
Cadmium	Cd	56	Cd	112	Cd	112	113,86

Die geringste Menge eines Elementes, welche in einer Verbindung desselben vorkommt, die in Gas oder Dampfform zwei Volume erfüllt oder im freien Zustande denselben Raum in dieser Form einnimmt, muss wenigstens ein Atom sein, sie kann aber auch eine grössere Anzahl von Atomen repräsentiren.

Besteht ein zusammengesetztes Molecul nur aus einem Atome Was-

serstoff und sonst aus nur noch einem Elemente, so bezeichnet die Menge desselben, ohne Ausnahme, ein Atom, indem Wasserstoff nur eine Affinität äussert und also nur ein Atom binden kann.

Sehr oft muss das chemische Verhalten eines Elementes mit dazu benutzt werden, zu entscheiden, ob die geringsten Quantitäten, welche sich in gas- oder dampfförmigen Moleculen finden, als ein Atom oder als mehrere Atome anzusehen sind. Die geringste Menge Eisen z. B., welche in Verbindungen desselben enthalten ist, deren Dampfdichte bestimmt worden ist, wird wegen der chemischen Analogie des Eisens mit dem Zinke und vielen anderen Metallen nicht für ein Atom, sondern für zwei Atome gehalten.

Die Molecule der meisten Elemente, deren Dichte in Gasform bestimmt worden ist, bestehen in dieser Form aus zwei Atomen, aber bei einigen Elementen finden sich andere Verhältnisse. Quecksilber im freien Zustande erfüllt denselben Raum, welchen die Verbindungen derselben Menge dieses Metalles mit einem Atom oder mit zwei Atomen Chlor einnehmen. Hiernach fallen bei demselben die Grössen für Molecul und Atom als gleichwerthig zusammen. Diese Grösse für das Atom Quecksilber ist doppelt so gross als diejenige, welche als das Aequivalentgewicht desselben angenommen war. Es wird dieses bei Quecksilber und den Elementen, welche ebenfalls Atome von der Grösse zweier Aequivalente besitzen, durch die durchstrichenen Buchstaben für ihre Formeln angezeigt. Die angenommene Grösse des Atoms für Quecksilber wird durch das chemische Verhalten desselben gestützt, indem z. B. Jod und Methyl mit demselben die Verbindung Quecksilberjodmethyl $\text{J. Hg. C}_2\text{H}_3$ bildet. Die Existenz dieser Verbindung verlangt, dass das Quecksilber-Atom zwei Affinitäten äussern könne und also gleich zwei Aequivalenten sei.

Die Dampfdichte von Cadmiumverbindungen ist nicht bekannt, dass aber das Molecul auch bei diesem Metalle nur aus einem Atome bestehe, ergibt sich aus der Analogie desselben mit Zink. Es lässt nämlich die Dampfdichte flüchtiger Zinkverbindungen die Quantität von Zink, welche mit einem Molecule Cadmium gleichwerthig ist, als ein Atom erkennen. Auch gehört Cadmium zu den Metallen, welche S. 25 angeführt sind, und deren Atomgewichte als gleich zwei Aequivalenten anzunehmen sind.

Bei Wasserstoff, Chlor, Brom, Jod und Stickstoff fällt das Atomgewicht mit den gewöhnlich angenommenen Aequivalentgewichten als gleichwerthig zusammen, Sauerstoff, Schwefel, Selen und Tellur ergeben sich als bivalent, d. h. ein Atom dieser Elemente äussert in den analogen Verbindungen zwei Affinitäten. Dass dieselben oder doch ein Theil derselben ebenfalls vier und auch sechs Affinitäten äussern können, wird später noch hervorgehoben werden.

Die Annahme, dass ein Atom derselben gleich zwei Aequivalenten sei, stützt sich auf die folgenden Erwägungen. Es sind keine Gasmoleculen bekannt, welche weniger als 16 Gewichtstheile Sauerstoff oder 32

Gewichtstheile Schwefel oder die entsprechende Menge der anderen Elemente enthalten. Das chemische Verhalten derselben und das Gesetz der paaren Aequivalentzahlen führt zu ebenderselben Atomgrösse.

Besondere Verhältnisse zeigen die Dampfdichten des Phosphors und Arsens, indem die geringsten Quantitäten dieser Elemente, welche in zusammengesetzten Gas-Moleculen vorkommen, ein Viertel der Quantität ist, welche sich in den Moleculen der freien Elemente findet. Hiernach besteht also ein Gas-Molecul dieser Elemente aus wenigstens vier Atomen. Diese Grösse für die Atome ist identisch mit den Grössen für die Aequivalente, welche auf das chemische Verhalten derselben gegründet sind. Wie aus der Tabelle auf S. 33 ersichtlich ist, kann das Molecul eines zusammengesetzten Körpers aus einer sehr grossen Anzahl von Atomen bestehen und scheint nichts dagegen zu sprechen, dass sich ähnliches auch bei den Elementen finden könnte.

Die Moleculargewichte nur sehr weniger Elemente haben durch die Bestimmung ihrer Dampfdichte festgestellt werden können, indem die meisten Elemente bei einer für die Bestimmung der Dampfdichte geeigneten Temperatur nicht flüchtig sind. Es sind aber flüchtige Verbindungen einer grossen Anzahl solcher nicht flüchtiger Elemente bekannt und auf ihre Dampfdichte untersucht worden. Die Resultate dieser Untersuchungen lassen die Atomgewichte der betreffenden Elemente erkennen oder geben den auf anderen Wegen ermittelten Werthen für dieselben eine erhebliche Stütze.

Die folgende Tabelle enthält die Angabe über das specifische Gewicht von Dämpfen einer Anzahl von Verbindungen, durch welche ihr Moleculargewicht und das Atomgewicht gewisser Bestandtheile derselben ebenfalls bestimmt worden ist.

Verbindung.	Aequivalent		Molecular		Specifisches Gew.	
	Formel	Gewicht.	Formel.	Gewicht.	Luft = 1	H = 2
Zinkäthyl .	ZnC_4H_5	61,5	$\text{Zn} (\text{C}_2\text{H}_5)_2$	123	4,23	122,2
Antimonchlorür	Sb Cl_3	228,5	Sb Cl_3	228,5	7,8	225,4
Wismuthchlorür	Bi Cl_3	316,5	Bi Cl_3	316,5	11,35	328,0
Borfluorür .	B Fl_3	67,9	B Fl_3	67,9	2,3124	66,8
Borchlorür .	B Cl_3	117,4	B Cl_3	117,4	3,942	113,8
Kohlenoxyd .	CO	14	$\text{C } \Theta$	28	0,9709	28
Kohlensäure	CO_2	22	$\text{C } \Theta_2$	44	1,5252	44
Schwefelkohlenst.	CS_2	38	C S_2	76	2,6345	76
Sumpfgas .	$\text{C}_2 \text{H}_4$	16	C H_4	16	0,5546	16
Chlorkohlenstoff	$\text{C}_2 \text{Cl}_4$	154	C Cl_4	154	5,24	151,4
Cyargas .	$\text{C}_2 \text{N}$	26	$\text{C}_2 \text{N}_2$	52	1,8026	52
Chlorsilicium	Si Cl_2	85	Si Cl_4	170	5,939	171,6
Fluorsilicium	Si Fl_2	52	Si Fl_4	104	3,605	104
Chlortitan	Ti Cl_2	96	Ti Cl_4	192	6,836	197,4
Chlorzinn .	Sn Cl_2	129	Sn Cl_4	258	9,1997	265,8
Zinntetraäthyl	$\text{Sn} (\text{C}_4 \text{H}_5)_2$	116	$\text{Sn} (\text{C}_2 \text{H}_5)_4$	232	8,021	231,8
Eisenchlorid	$\text{Fe}_2 \text{Cl}_3$	162,5	Fe Cl_6	325	11,39	327,6
Aluminiumchlorid	$\text{Al}_2 \text{Cl}_3$	133,9	$\text{Al}_2 \text{Cl}_6$	267,8	9,34	269,8
Aluminiumbromid	$\text{Al}_2 \text{Br}_3$	267,4	$\text{Al}_2 \text{Br}_6$	534,8	18,62	538,0

Das Verhältniss von Aequivalent zu Atom stellt sich für die in der vorstehenden Tabelle enthaltenen Elemente, deren Moleculargewicht nicht bestimmt worden ist, wie folgt.

Element.	Aequivalent -		Atom -	
	Formel.	Gewicht.	Formel.	Gewicht.
Fluor	Fl	19	Fl	19
Zink	Zn	32,6	Zn	65,2
Bor	B	10,9	B	10,9
Antimon	Sb	120,6	Sb	120,6
Wismuth	Bi	210	Bi	210
Kohlenstoff	C	6	C	12
Silicium	Si	14	Si	28
Titan	Ti	25	Ti	50
Zinn	Sn	58	Sn	116

Von dem Zinke ist schon früher erwähnt worden, dass die Atom-

grösse desselben dem Cadmiummolecule entspreche und dass daher für Cadmium Molecul und Atom als gleichwerthig erscheine.

Antimon, Wismuth und Bor reihen sich ihrem chemischen Verhalten nach an Stickstoff, Phosphor und Arsen. Die Atome dieser Elemente äussern in den analogen Verbindungen drei Affinitäten. Bei denselben sind die Aequivalent- und Atomgrössen identisch.

Die Annahme der Atomgrösse von 12 für Kohlenstoff wird verlangt durch die Dampfdichte vieler Verbindungen desselben, durch das chemische Verhalten dieser und anderer Verbindungen des Kohlenstoffs und durch das Gesetz der paaren Aequivalentzahlen.

Silicium, Zinn und Titan scheinen in ihren Chlorverbindungen dem Kohlenstoff analog zu sein.

Für Eisen und Aluminium würde sich aus den vorliegenden Dampfdichten das Atom zu 112 für Eisen und 54,8 für Aluminium ergeben, es sind dieses die kleinsten Quantitäten derselben, welche in bis jetzt bestimmten Gasmoleculen vorkommen. Aber das chemische Verhalten derselben, die Analogie des Eisens und Aluminiums mit Chrom und Mangan, und des Eisens mit Mangan, Zink, Magnesium und andren Metallen, die des Mangans mit dem Chlor in der Uebermangan- und Ueberchlorsäure, und des Mangans mit Schwefel, Selen und Chrom in der Mangan-, Schwefel-, Selen- und Chromsäure bestimmten das Atomgewicht dieser Elemente zu 56 für Eisen und 27,4 für Aluminium. Hiernach finden sich in den Eisen- und Aluminium-Verbindungen, welche auf ihre Dampfdichte untersucht worden sind, nicht ein Atom, sondern je zwei Atome dieser Metalle.

Körper, welche nicht unzersetzt flüchtig sind oder deren Dampf ohne Zersetzung zu erleiden nicht genügend hoch über den Verdampfungspunkt erhitzt werden können, zeigen abnorme Dampfdichte.

Chlor- und Bromaluminium zeigen die normale Condensation auf zwei Volume, Jodaluminium liefert aber bei 440° einen Dampf, dessen Dichte = 27,0 ist. Hiernach wiegen zwei Volume desselben im Verhältnisse mit gleichen Raumtheilen Wasserstoff 780, wohingegen das Moleculargewicht nach der Formel $\text{Al}_2 \text{J}_6$ sich auf 816,8 berechnet. Es ist daher anzunehmen, dass Jodaluminium bei der Temperatur von 440° theilweise zerfallen sei. Das Zerfallen bei höherer Temperatur zeigt besonders instructiv bromwasserstoffsäures Amylen, indem dasselbe bei 40, 50 und 60° oberhalb seines Siedepunktes die normale Dampfdichte besitzt, sie wird aber bei noch höherer Temperatur kleiner, bis sie bei 360° nur noch die Hälfte der normalen beträgt.

Wasser zersetzt sich bei der Schmelzhitze des Platins, könnte man bei dieser hohen Temperatur die Gasdichte des Wasserdampfes bestimmen, so würde man finden, dass zwei Volume Wasserstoff und ein Volum Sauerstoff ohne Verdichtung in dem Gase vorhanden wären, so wie ein Volum Chlor und ein Volum Wasserstoff in der Salzsäure, ohne Ver-

dichtung, enthalten sind. Letztere sind in Verbindung in dem Gase enthalten, bei der Schmelzhitze des Platins würden aber Wasserstoff und Sauerstoff als solche und nicht als Wassergas vorhanden sein, und dieses würde die abweichende Raumerfüllung bedingen.

Abnorme Dampfdichten, welche zum Theil erwiesener Massen, zum Theile wahrscheinlich in dem Zerfallen der Substanzen bei höherer Temperatur begründet sind, haben sich ergeben bei:

Carbaminsaures Ammoniak $\text{N}_2\text{H}_6\text{CO}_2$ gibt 6 Volum Dampf = 4 Volum NH_3 und 2 Volum CO_2

Schwefelammonium $\text{N}_2\text{H}_8\text{S}$ = 6 Vol. Dampf = 4 Vol. NH_3 u. 2 Vol. H_2S

Ammoniumsulfhydrat NH_5S = 4 „ „ = 2 „ NH_3 „ 2 „ H_2S

Chlorammonium NH_4Cl = 4 „ „ = 2 „ NH_3 „ 2 „ HCl

Jodphosphonium PH_4J = 4 „ „ = 2 „ PH_3 „ 2 „ HJ

Phosphorchlorid PCl_5 = 4 „ „ = 2 „ PCl_3 „ 2 „ Cl_2

und bei mehreren andern.

Einige Verbindungen, über deren Atomgewicht kein Zweifel sein kann, zeigen weder das normale noch ein zu grosses Volum, sondern ein geringeres als der Condensation auf zwei Volume entspricht, z. B. Schwefelquecksilber und das Anhydrid der chlorigen Säure. An einer Erklärung hierfür fehlt es bis jetzt gänzlich.

Die einfachen Beziehungen der Gewichte und Volume der Gase und Dämpfe erlaubt, Schlüsse von den Gewichten auf die Volume derselben und umgekehrt zu ziehen.

Das specifische Gewicht ist entweder gleich dem Aequivalentgewichte, wenn beide auf dieselbe Einheit bezogen werden, wie bei Wasserstoff, Chlor, Stickstoff etc., oder es ist doppelt so gross, wie bei Sauerstoff, Phosphor etc. Bei den zusammengesetzten Körpern ist das specifische Gewicht, wenn Wasserstoff als Einheit = 2 gesetzt wird, so gross wie ihr Moleculargewicht ist, es sei denn, dass eine abnorme Dampfdichte vorliege.

Da die Aequivalentgewichte der Elemente und die Moleculargewichte der Verbindungen genauer bestimmt werden können als ihre specifischen Gewichte, so ist nur nöthig, durch die Bestimmung der Dampfdichte festzustellen, in welchem annähernden Verhältnisse Dampfdichte und Aequivalent- oder Moleculargewicht zu einander stehen. Es kann alsdann durch Rechnung das wirkliche specifische Gewicht bestimmt werden.

Die gefundene Dampfdichte muss annähernd übereinstimmen mit der Zahl, welche sich als das Aequivalentgewicht ergeben hat, oder sie muss doppelt so gross sein, oder sie darf, bei zusammengesetzten Körpern, nur halb so gross sein, als das Moleculargewicht ist.

Beispiele werden dieses deutlich machen.

Das Aequivalent des Quecksilbers ist bestimmt zu 100. Das theoretische specifische Gewicht desselben könnte 100 oder 200 sein. Gefunden ist für dasselbe 101,5 (Wasserstoff = 1), welche Zahl zu dem

richtigen specifischen Gewichte 100 führt. Da Wasserstoff $= 2$ ein Molecul repräsentirt, so ist also das Molecul des Quecksilbers $= 200$.

Es wurde das Aequivalent des Jods zu 127 bestimmt. Das theoretische specifische Gewicht muss durch dieselbe Zahl oder die doppelte Grösse ausgedrückt werden. Gefunden ist für dasselbe 126,15, welche Zahl zu dem richtigen specifischen Gewichte 127 führt.

Das Aequivalentgewicht des Schwefels wird durch 16 ausgedrückt, also muss das theoretische specifische Gewicht 16 oder 32 sein. Gefunden ist für dasselbe 32,22, es ist daher 32 als das richtige specifische Gewicht anzunehmen, und enthält ein Molecul Schwefeldampf vier Aequivalente Schwefel.

Für Untersalpetersäure hat sich die Formel NO_2 und damit das Moleculargewicht zu 46 ergeben. Das specifische Gewicht ist nach dem Versuche 1,72, wenn Luft $= 1$ gesetzt wird. Hiernach berechnet sich das specifische Gewicht, wenn Wasserstoff $= 1$ ist, zu 24,8. Dieses bestimmte specifische Gewicht kommt so nahe mit dem theoretischen von 23 überein, dass eine normale Condensation angenommen werden kann, und letztere Zahl als der Ausdruck des wirklichen specifischen Gewichtes angesehen werden muss.

Die Bestimmung der Dampfdichte erfolgt in vielen Fällen, um die Moleculargrösse eines Elementes oder einer Verbindung festzustellen. Das specifische Gewicht des Dampfes einer Substanz, welches mit den anderweitig gefundenen Zahlen für das Aequivalent- oder Moleculargewicht derselben sich in gesetzmässiger Uebereinstimmung befindet, gereicht diesen Gewichten zur wesentlichen Stütze.

Findet sich diese gesetzmässige Uebereinstimmung nicht, so können Fehler vorliegen bei der Bestimmung des Aequivalents oder des Molecules, oder bei der Bestimmung der Dampfdichte, oder aber es liegt ein Fall von abnormer Dampfdichte vor.

Bei der Gasanalyse und der Bestimmung des Stickstoffs in Gasform finden die einfachen und regelmässigen Beziehungen der Gewichte und Volume der Gase und Dämpfe auch noch wichtige Anwendungen, indem hierbei von der Volumgrösse auf die Gewichte geschlossen wird.

Ueber die Beziehungen der specifischen Wärme zu der Atom- und Moleculargrösse.

Untersuchungen von Dulong und Petit (1818) ergaben, dass die Wärmemenge, welche verschiedene elementare Körper zur gleichen Erwärmung gebrauchen, oder welche sie abgeben, wenn sie um dieselben Temperaturunterschiede erkalten, in einem einfachen Verhältnisse zu ihren Aequivalentgewichten stehen.

Man bezeichnet die Wärmemenge, welche nöthig ist, um einen Gewichtstheil Wasser um einen Grad zu erwärmen, als Einheit, als die spe-

cifische Wärme des Wassers und die Anzahl von Wärmeeinheiten, welche erforderlich sind, um ein gleiches Gewicht irgend eines anderen Körpers ebenfalls um einen Grad in der Temperatur zu erhöhen, als die specifische Wärme des betreffenden Körpers.

Die obengenannten Forscher fanden, dass die specifische Wärme einer Anzahl von Elementen umgekehrt proportional ihrem Aequivalentgewichte sei, oder in einem einfachen Verhältnisse dazu stehe. Sie folgerten aus dieser Entdeckung, dass die Atomgewichte der unzerlegbaren Körper so angenommen werden müssten, dass sie mit der specifischen Wärme multiplicirt dieselbe Zahl als Product ergeben, indem sie das Gesetz aufstellten „die Atome aller einfachen Körper haben dieselbe Wärmecapacität.“

Durch die ausgedehnten Untersuchungen von Regnault (1840) und durch die in der neuesten Zeit ausgeführten von H. Kopp sind für die grössere Mehrzahl der Elemente die einfachen Beziehungen der specifischen Wärme zu ihren Atomgewichten bestätigt worden.

Die folgende Tabelle enthält für eine Anzahl von Elementen die Angabe der specifischen Wärme, der Aequivalent- und der Atomgewichte, welche sich aus der Betrachtung des chemischen Verhaltens und für mehrere derselben aus der Dampfdichte ergeben haben, und endlich die Producte der Multiplication der specifischen Wärme mit den Atomgewichten, welche als die Atomwärme der betreffenden Elemente bezeichnet werden.

Nickel	Ni	58.7	0.1067	6.26
Cobalt	Co	58.9	0.1067	6.28
Aluminium	Al	27.1	0.2143	5.81
Molybdän	Mo	95.9	0.0722	6.92
Wolfram	W	183.6	0.0324	5.95
Gold	Au	197.2	0.0324	6.39
Rhodium	Rh	104.4	0.0580	6.06
Palladium	Pd	106.6	0.0580	6.18
Platin	Pt	197.2	0.0324	6.40
Iridium	Ir	223.0	0.0324	7.25
Osmium	Os	223.0	0.0324	7.25

Die mit einem Sternchen (*) versehenen Atomformeln sind durch die Dampfdichte flüchtiger Verbindungen mit bestimmt worden.

Element	Formel	Gewicht	Formel	Gewicht	Wärme	Atomwärme
Brom	Br	80	Br*	80	0,0843	6,74
Jod	J	127	J*	127	0,0541	6,87
Selen	Se	39,7	Se*	79,4	0,0762	6,05
Tellur	Te	64	Te*	128	0,0475	6,08
Antimon	As	75	As*	75	0,0814	6,11
Bismuth	Sb	122	Sb*	122	0,0508	6,20
Wismuth	Bi	210	Bi*	210	0,0308	6,47
Zinn	Si	59	Sn*	118	0,0548	6,46
Lithium	Li	7	Li	7	0,9408	6,59
Natrium	Na	23	Na	23	0,2934	6,75
Kalium	K	39,1	K	39,1	0,1655	6,47
Quecksilber	Tl	204	Tl	204	0,0336	6,85
Silber	Ag	108	Ag	108	0,0570	6,16
Magnesium	Mg	12	Mg	24	0,2499	6,00
Zink	Zn	32,6	Zn*	65,2	0,0956	6,23
Kadmium	Cd	56	Cd	112	0,0567	6,35
Quecksilber	Hg	100	Hg*	200	0,0319	6,38
Wismuth	Pb	103,5	Pb	207	0,0314	6,50
Kupfer	Cu	31,7	Cu	63,4	0,0952	6,04
Mangan	Mn	27,5	Mn	55	0,1217	6,69
Eisen	Fe	28	Fe	56	0,1138	6,37
Nickel	Ni	29,4	Ni	58,8	0,1092	6,42
Kobalt	Co	29,4	Co	58,8	0,1067	6,27
Aluminium	Al	13,7	Al	27,4	0,2143	5,87
Molybdän	Mo	48	Mo	96	0,0722	6,93
Wolfram	W	92	W	184	0,0334	6,15
Gold	Au	197	Au	197	0,0324	6,38
Rhodium	Rh	52,2	Rh	104,4	0,0580	6,06
Palladium	Pd	53,3	Pd	106,6	0,0593	6,32
Platin	Pt	98,7	Pt	197,4	0,0324	6,40
Iridium	Jr	99	Jr	198	0,0326	6,45
Osmium	Os	99,6	Os	199,2	0,0311	6,20

Wie die Tabelle ergibt, ist die Atomwärme der genannten Elemente ähnernd von derselben Grösse; doch zeigen sich gewisse Abweichungen, sie sind zum Theile begründet in Beobachtungsfehlern, sie beruhen zum Theile auch darauf, dass die Wärme, welche eine Substanz beim Erwärmen aufnimmt, nicht vollständig als Temperaturerhöhung erscheint, indem ein Theil derselben zur Ausdehnung und bei starren Körpern zur Erweichung oder Schmelzung dient; diese für das Gefühl verwundene Wärme erscheint beim Erkalten wieder, und erhöht somit

Die mit einem Sternchen (*) versehenen Atomformeln sind durch die Dampfdrucke flüchtiger Verbindungen mit bestimmt worden.

dieselbe nicht so hoch steigt, dass starre Körper zu erweichen, nur sehr gering, sie wird aber beträchtlich, wenn latente Wärme hinzukommt. Aus diesem Grunde ist es nothwendig, die Untersuchung auf die specifische Wärme bei einer Temperatur vorzunehmen, welche bedeutend unter dem Schmelzpunkte der betreffenden Substanz liegt. Von den Angaben der vorstehenden Tafel ist z. B. die specifische Wärme des Broms zwischen -78° und -20° bestimmt worden, diejenige des Quecksilbers zwischen -78° und -40° und in ähnlicher Weise die für Kalium, Natrium und Selen bei niedrigerer Temperatur.

Von geringem bis zu bedeutendem Einflusse ist die phys. Beschaffenheit der auf die specifische Wärme zu untersuchenden Substanzen. Ein sehr poröser Zustand derselben kann die specifische Wärme scheinbar sehr erhöhen, und es ist nöthig in solchen Fällen durch geeignete Vorrichtungen die Wärme, welche entsteht, wenn poröse Körper mit Flüssigkeiten füllen, auszuschliessen.

Die folgende Tabelle zeigt, wie nahe die aus der Atomwärme dieser Voraussetzung berechnete Molecularwärme mit dem Product der Multiplication der Zahlen für das Moleculargewicht und für die spezifische Wärme übereinstimmt.

Man hat:

Substanz	Molecular- gewicht	Specifische Wärme	Molecular- Wärme	Atomwärme der Bestand- theile	Berechnete Molecular- Wärme
BiZn	328	0,0400	13,1	2 × 6,4	12,8
BiSn ₂	446	0,0450	20,1	3 × 6,4	19,2
BiSn ₂ Sb	568	0,0462	26,2	4 × 6,4	25,6
BiSn ₂ SbZn ₂	698,4	0,0566	39,5	6 × 6,4	38,4
PbSb	329	0,0388	12,8	2 × 6,4	12,8
PbSn	325	0,0407	13,2	2 × 6,4	12,8
PbSn ₂	443	0,0451	20,0	3 × 6,4	19,2
AgBr	188	0,0739	13,9	2 × 6,4	12,8
KBr	119,1	0,1132	13,5	2 × 6,4	12,8
PbBr ₂	367	0,0533	19,6	3 × 6,4	19,2
AgJ	235	0,0616	14,5	2 × 6,4	12,8
CuJ	190,4	0,0687	13,1	2 × 6,4	12,8
HgJ	327	0,0395	12,9	2 × 6,4	12,8
KJ	166,1	0,0819	13,6	2 × 6,4	12,8
NaJ	150	0,0868	13,0	2 × 6,4	12,8
HgJ ₂	454	0,0420	19,1	3 × 6,4	19,2
PbJ ₂	461	0,0427	19,7	3 × 6,4	19,2

Das Gesetz Neumann's macht es möglich, die Atomwärme eines Elementes aus der Molecularwärme von Verbindungen desselben zu berechnen. Es ist z. B. die Molecularwärme vieler Chlorverbindungen bestimmt worden und es ergibt sich aus denselben, dass das Chlor im festen Zustande ebenfalls die Atomwärme von ungefähr 6,4 besitzt, wie die Angaben der folgenden Tabelle erkennen lassen.

Substanz	Molecular- gewicht	Specifische Wärme	Molecular- wärme	Atomwärme der Bestand- theile	Berechnete Molecular- wärme
AgCl	143,5	0,0911	13,1	2 × 6,4	12,8
CuCl	98,9	0,1383	13,7	2 × 6,4	12,8
HgCl	235,5	0,0521	12,3	2 × 6,4	12,8
KCl	74,6	0,0171	12,8	2 × 6,4	12,8
NaCl	58,5	0,219	12,8	2 × 6,4	12,8
RbCl	120,9	0,112	13,5	2 × 6,4	12,8
BaCl ₂	208	0,0902	18,8	3 × 6,4	19,2
CaCl ₂	111	0,1642	18,2	3 × 6,4	19,2
SrCl ₂	158,6	0,1199	19,0	3 × 6,4	19,2
SnCl ₂	189	0,1016	19,2	3 × 6,4	19,2
ZnK ₂ Cl ₄	285,4	0,152	43,4	7 × 6,4	44,8
PtK ₂ Cl ₆	488,6	0,113	55,2	9 × 6,4	57,6

Die specifische Wärme des Bariums, Strontiums und Calciums ist nicht direct bestimmt worden, aber aus den Chlorverbindungen dieser Metalle, deren specifische Wärme in der vorstehenden Tabelle mitgetheilt ist, ergibt sich, dass dieselben ebenfalls die normale Atomwärme besitzen müssen.

Wenn dem Eisen das Atomgewicht 56 und dem Aluminium dasjenige von 27,4 beigelegt wird, so besitzen diese Metalle annähernd die normale Atomwärme und mit aus diesem Grunde nimmt man an, dass die geringste Menge dieser Metalle, welche in Gasmoleculen gefunden worden ist, nicht ein einfaches Atom, sondern ein Doppelatom derselben vorstelle.

Von den im Vorstehenden dargelegten einfachen Gesetzen haben sich einige sehr merkwürdige Ausnahmen ergeben.

Mehrere Elemente, über deren Atomgrösse nach ihrem chemischen Verhalten und nach der Dampfdichte ihrer Verbindungen kein Zweifel sein kann, zeigen nämlich nicht die Atomwärme, welche sich bei den meisten Elementen findet.

Hierzu gehören:

	Aequivalent-		Atom-		Specifische Wärme	Atom- wärme
	Formel	Gewicht	Formel	Gewicht		
Schwefel	S	16	S	32	0,163	5,22
Phosphor	P	31	P	31	0,174	5,39
Kohlenstoff	C	6	C	12	0,1469	1,76
Bor	B	10,9	B	10,9	0,2300	2,51
Silicium	Si	14	Si	28	0,167	4,68

Die Feststellung der Atomwärme mehrerer Elemente auf dem indirecten Wege, durch die Molecularwärme von Verbindungen derselben, führt ebenfalls zu der Erkenntniss einiger weiteren Abweichungen von der regelmässigen Atomwärme; so berechnet sich die Atomwärme für Sauerstoff wie folgt:

Stanz	Molecular- gewicht	Specifische Wärme	cular- wär- me	Atomwärme der Be- standtheile	
	79,4	0,1420	11,3	Cu=6,4	Θ=4,9
	216	0,0518	11,2	Hg=6,4	Θ=4,8
	40	0,1570	11,1	Mg=6,4	Θ=4,7
	74,8	0,0509	11,4	Ni=6,4	Θ=5,0
	223	0,0512	11,4	Pb=6,4	Θ=5,0
	102,8	0,2173	22,3	Al ₂ =12,8	Θ=4,7
	60	0,1913	11,5	Si=4,7	Θ=3,4
	69,8	0,2374	16,6	B ₂ =5,0	Θ=3,9
	232	0,0798	18,5	W=6,4	Θ=4,0
Θ ₃	138,2	0,2162	29,9	K ₂ =12,8 C=1,8	Θ=5,1
Θ ₃	106	0,2728	28,9	Na ₂ =12,8 C=1,8	Θ=4,8
Θ ₃	230,8	0,123	28,4	Rb ₂ =12,8 C=1,8	Θ=4,6
Θ ₃	100	0,2085	20,9	Ca=6,4 C=1,8	Θ=4,2
Θ ₃	197	0,1104	21,7	Ba=6,4 C=1,8	Θ=4,5
Θ ₃	147,6	0,1145	21,3	Sr=6,4 C=1,8	Θ=4,4
2	82	0,2048	16,8	K=6,4 B=2,5	Θ=4,0
Θ ₂	65,9	0,2571	16,9	Na=6,4 B=2,5	Θ=4,0
Θ ₄	292,8	0,0905	26,5	Pb=6,4 B ₂ =5,0	Θ=3,8
Θ ₇	233,8	0,2198	51,4	K ₂ =12,8 B ₄ =10,0	Θ=4,1
Θ ₄	288	0,0967	27,9	Ca=6,4 W=6,4	Θ=3,8
Θ ₄	367	0,0827	30,4	Pb=6,4 Mo=6,4	Θ=4,4
Θ ₄	323,2	0,0900	29,0	Pb=6,4 Cr=6,4	Θ=4,0
Θ ₃	162,1	0,1563	25,3	K=6,4 As=6,4	Θ=4,2
s ₂ Θ ₈	899	0,0728	65,4	Pb ₃ =19,2 As ₂ =12,8	Θ=4,2

Es beträgt hiernach die Atomwärme des Sauerstoffs im Mittel 4,2 in runder Zahl 4,0.

Die Molecularwärme des Eises berechnet sich nach den Bestimmungen der specifischen Wärme desselben und derjenigen von Salzen, welche Krystallwasser enthalten zu 8,5—8,6, und wenn die Atomwärme des Sauerstoffs zu 4 angenommen wird, so ergibt sich für jedes Atom Wasser die Atomwärme von 2,3.

Durch die Molecularwärme der kohlensauren und der borsauren Salze, welche in der vorstehenden Tabelle mitgetheilt sind, findet sich die niedrige Atomwärme des Kohlenstoffs und Bors bestätigt.

Auch die Atomwärme des Schwefels 5,2—5,3 befindet sich in Uebereinstimmung mit der specifischen Wärme einer Anzahl von Schwefelverbindungen, wie die folgende Tabelle zeigt.

Substanz	Molecular- gewicht	Specifische Wärme	Molecular- wärme	Atomwärme der standtheile
CoS	90,8	0,1251	11,4	Co =6,4 S =
NiO	90,8	0,1281	11,6	Ni =6,4 S =
ZnS	97,2	0,120	11,7	Zn =6,4 S =
FeS	88	0,1357	11,9	Fe =6,4 S =
HgS	232	0,0512	11,9	Hg =6,4 S =
PbS	239	0,0490	11,7	Pb =6,4 S =
Ag₂S	248	0,0746	18,5	Ag₂ =12,8 S =
				Im Mittel S =

Berechnet man aber die Atomwärme des Schwefels aus der Molecularwärme der schwefelsauren Salze, so erhält man eine kleiner

Substanz	Molecular- gewicht	Specifische Wärme	Molecu- larwärme	Atomwärme der Be- theile
K₂SO₄	174,2	0,1901	33,1	K₂ =12,8 O₄ =16,0
Na₂SO₄	142	0,2312	32,8	Na₂ =12,8 O₄ =16,0
BaSO₄	233	0,1128	26,3	Ba =6,4 O₄ =16,0
CaSO₄	136	0,1966	26,7	Ca =6,4 O₄ =16,0
CuSO₄	159,4	0,184	29,3	Cu =6,4 O₄ =16,0
MgSO₄	120	0,2216	26,6	Mg =6,4 O₄ =16,0
PbSO₄	303	0,0827	25,1	Pb =6,4 O₄ =16,0
SrSO₄	183,7	0,135	24,8	Sr =6,4 O₄ =16,0
				Im Mittel

Sehr von einander abweichende Resultate werden erhalten man die Atomwärme des Stickstoffs aus der Differenz bestimmt, folgenden Tafeln zeigen.

Substanz	Molecular- gewicht	Specifische Wärme	Molecular- wärme	Atomwärme der Bestandtheile
HgC₂N₂	252	0,100	25,2	Hg =6,4 C₂ =3,6
ZnK₂C₄N₄	247,4	0,241	59,6	Zn =6,4 K₂ =12,8 C₄ =7,2
FeK₃C₆N₆	329,3	0,223	76,7	Fe =6,4 K₃ =19,2 C₆ =10,8
FeK₄C₆N₆				
+ 3H₂O	422,4	0,280	118,3	Fe =6,4 K₄ =25,6 C₆ =10,8 (H₂O)₃ =2
				Im M

Substanz	Molecular- ge- wicht	Specifische Wärme	Molecular- wär- me	Atomwärme der Bestandtheile	
NH ₄ Cl	53,5	0,373	20,0	Cl=6,4 H ₄ =9,2	N=4,4
(NH ₄) ₂ SO ₄	132	0,350	46,2	S=4,0 O ₄ =16,0 H ₈ =18,4	N=3,9
NO ₃ Ag	170	0,1435	24,4	Ag=6,4 O ₃ =12	N=6,0
NO ₃ K	101,1	0,232	23,5	K=6,4 O ₃ =12	N=5,1
NO ₃ Na	85	0,256	21,8	Na=6,4 O ₃ =12	N=3,4
(NO ₃) ₂ Ba	261	0,1523	39,8	Ba=6,4 O ₆ =24	N=4,7
(NO ₃) ₂ Pb	331	0,110	36,4	Pb=6,4 O ₆ =24	N=3,0
(NO ₃) ₂ Sr	211,6	0,181	38,3	Sr=6,4 O ₆ =24	N=4,0
				Im Mittel N=4,1	

Nach diesen Berechnungen, welche ihre grossen Schwächen besitzen, indem sehr grosse Theile oder das Ganze der Calculation auf Zahlen ruht, welche nur durch Differenz bestimmt worden sind, scheint der Schwefel im freien Zustande und in den Sulphiden eine andere Atomwärme zu besitzen als in den schwefelsauren Salzen und der Stickstoff in den Cyanverbindungen eine grössere als in den Salzen des Ammoniums und der Salpetersäure.

Auch die Salze der Phosphor- Chlor- Ueberchlor- und anderer Säuren geben für die Molecularwärme Zahlen, welche unter sich zum Theile ebenfalls gut übereinstimmen, aber durchschnittlich etwas geringer ausfallen als die Rechnung verlangt, wenn hierbei die anderweitig gefundenen Zahlen benutzt werden

Auf diese Verhältnisse wird später noch zurückzukommen sein.

Der Umstand, dass die Molecularwärme sich zusammensetzt aus der Atomwärme der Bestandtheile der Verbindungen, findet sich gleichfalls bei zusammengesetzteren Kohlenstoffverbindungen. Wird für dieselben die Atomwärme des Kohlenstoffs zu 1,8, die des Wasserstoffs zu 2,3, die des Sauerstoffs zu 4,0 und die der Metalle zu 6,4 angenommen, so berechnet sich die Molecularwärme der folgenden Verbindungen, deren specifische Wärme durch Kopp bestimmt worden ist, in annähernder Uebereinstimmung mit den Resultaten der Versuche.

Substanz	Formel	Molecularwärme	
		gefunden	berechnet
Bernsteinsäure	C ₄ H ₆ O ₄	36,9	37,0
Weinsäure	C ₄ H ₆ O ₆	43,2	44,9
Traubensäure	C ₄ H ₆ O ₆ +H ₂ O	53,6	53,8
Ameisensaures Barium	C ₂ H ₂ BaO ₄	32,5	30,6
Neutrales oxalsaures Kalium	C ₂ K ₂ O ₄ +H ₂ O	43,5	41,0
Saures weinsaures Kalium	C ₄ H ₅ KO ₆	48,3	49,1

Atomgrösse der Elemente.

In der folgenden Tafel sind die Elemente, deren Atomgrössen durch die Dampfdichte von Verbindungen derselben bestimmt worden sind, mit einem Sternchen (*) bezeichnet. Durch eine Null (°) sind diejenigen Elemente, welche die normale Atomwärme von 6,4 besitzen, kenntlich gemacht. Fälle von ungewöhnlicher Atomwärme sind durch einen horizontalen Strich (—) angedeutet. Die Elemente, deren Atomgrössen nicht die geringsten Mengen derselben bezeichnen, welche in Dampfmoleculen vorkommen, sondern welchen Atomgrössen beigelegt sind, die nach dem chemischen Verhalten und der specifischen Wärme der Elemente corrigirt sind, besitzen einen senkrechten Strich (¹). Kein Zeichen haben diejenigen Elemente, deren Atomgrössen nur nach der chemischen Analogie erschlossen worden sind. Dann sind in der Tabelle auch noch die Grössen der bekannten Gasmolecule von Elementen angegeben.

Elemente	Atom-		Molecul-	
	Zeichen	Gewicht	Zeichen	Gewicht
Wasserstoff *—	H	1	H ₂	2
Fluor —	F	19		
Chlor *°	Cl	35,5	Cl ₂	71
Brom *°	Br	80	Br ₂	160
Jod *°	J	127	J ₂	254
Sauerstoff *—	O	16	O ₂	32
Schwefel *—	S	32	S ₂	64
Selen *°	Se	79,4	Se ₂	158,8
Tellur *°	Te	128	Te ₂	256
Stickstoff *—	N	14	N ₂	28
Phosphor *—	P	31	P ₄	124
Arsen *°	As	75	As ₄	300
Antimon *°	Sb	122		
Wismuth *°	Bi	210		
Bor *—	B	10,9		
Kohle *—	C	12		
Silicium *—	Si	28		
Titan °	Ti	50		
Zirkon *	Zr	89,6		
Zinn *°	Sn	118		
Tantal *	Ta	137,6		

Elemente	Atom-		Molecul-	
	Zeichen	Gewicht	Zeichen	Gewicht
Niob *	Nb	97,6		
Thorium	Th	115,72		
Lithium ⁰	Li	7		
Natrium ⁰	Na	23		
Kalium ⁰	K	39,1		
Rubidium ⁰	Rb	85,4		
Caesium	Cs	133		
Thallium ⁰	Tl	204		
Silber ⁰	Ag	108		
Calcium ⁰	Ca	40		
Strontium ⁰	Sr	87,6		
Barium ⁰	Ba	137		
Beryllium(1)	Be	9,3		
Yttrium	Y	68,0		
Cerium	Ce	92		
Lanthan	La	92,8		
Didym	D	96		
Magnesium ⁰	Mg	24		
Zink * ⁰	Zn	65,2		
Indium	In	74		
Cadmium ⁰	Cd	112	Cd	112
Quecksilber * ⁰	Hg	200	Hg	200
Blei ⁰	Pb	207		
Kupfer ⁰	Cu	63,4		
Chrom * ⁰	Cr	52,2		
Mangan ⁰	Mn	55		
Eisen ⁰¹	Fe	56		
Nickel ⁰	Ni	58,8		
Cobalt ⁰	Co	58,8		
Aluminium ⁰¹	Al	27,4		
Uran	U	120		
Molybdän ⁰	Mo	96		
Vanadin	Va	137,2		
Wolfram ⁰	W	184		
Gold ⁰	Au	197		

1) Berylerde = Be O₂.

Elemente	Atom-		Molecul-	
	Zeichen	Gewicht	Zeichen	Gewicht
Rhodium ⁹	Rh	104,4		
Ruthenium	Ru	104,4		
Palladium ⁰	Pd	106,6		
Platin ⁰	Pt	197,4		
Iridium ⁰	Jr	198		
Osmium ⁰	Os	199,2		

Ueber die Art des Zusammentritts der Elemente zu Verbindungen.

Nachdem die relative Grösse der Atome festgestellt worden ist, lässt sich die Frage erörtern, auf welche Art die Elemente zu Verbindungen zusammentreten.

Nach den Gesetzen Richters und Daltons findet die Vereinigung der Atome in constanten und multiplen Verhältnissen statt. Einsicht in die näheren Umstände, unter welchen sich chemische Verbindungen der verschiedenen Art bilden, haben die chemischen Forschungen vielfach geliefert, sie ist aber noch weit davon entfernt eine vollständige zu sein.

Die Theorie der zusammengesetzten Radicale, die der mehrbasischen Säuren, die Substitutions- und Typentheorie haben unserer heutigen Erkenntniss die Bahn geebnet. Das wesentlichste dieser Theorien findet sich vereinigt in den Ansichten, welche man jetzt über die chemischen Verbindungen hat. Dieselben sollen in dem Folgenden dargelegt werden.

Die Erforschung der Aequivalenzverhältnisse der Elemente hat ergeben, dass über die Grösse der Aequivalente bei einer Anzahl derselben im Allgemeinen kein Zweifel sein kann.

Es sind dieses die Elemente, welche sich in der Regel nur in einem Verhältnisse mit andern Elementen verbinden, und als solche sind z. B. Wasserstoff, Chlor, Brom, Kalium, Natrium, Silber, Sauerstoff, Calcium, Barium, Magnesium, Zink erkannt worden.

Es führte dann die Entwicklung der Atomtheorie zu der Erkenntniss, dass diese Elemente aus chemischen und physikalischen Gründen in zwei Klassen zu theilen seien. Bei den Elementen der einen Klasse ist die Grösse des Aequivalentgewichtes und des Atomgewichtes identisch, die Atome derselben äussern in der Regel nur eine Affinität. Die der anderen Klasse von Elementen sind gleich zwei Aequivalenten, sie äussern zwei Affinitäten und können daher als bivalente, zweiwerthige bezeichnet werden.

Monovalenz zeigen die Atome von Wasserstoff, Chlor, Brom, Kalium, Natrium und andere. Bivalent sind z. B. die Atome des Sauerstoffs, Bariums, Magnesiums und Zinks.

Wenn gesagt wird, dieses oder jenes Element besitze die angegebene Valenz, so soll hiermit nicht gesagt werden, dass dasselbe unter Umständen nicht auch eine andere besitzen könnte. Jod ist in der Regel monovalent, im Jodterchlorid tritt es aber trivalent auf. Die Subchloride des Kaliums und Natriums lassen das Chlor als bivalent erscheinen. Aber abgesehen von wenigen Ausnahmen stellt sich indess für die genannten Elemente, durch eine sehr grosse Anzahl von Verbindungen, heraus, dass sie mit dem Verbindungswerthe 1 wirksam sind.

Bei anderen Elementen constatiren viele Verbindungen, dass dieselben sowohl mit einer als auch mit zwei Affinitäten wirksam auftreten können. Eine grössere Anzahl von Elementen kann bi- und quadrivalent sein. Andere sind in der Regel dreiwertig, einige, wie es scheint, immer vierwertig. Viele Elemente, welche drei Affinitäten wirksam zeigen können, treten auch mit fünf Affinitäten in Verbindungen ein. Bei einigen Elementen findet sich eine noch grössere Valenz ¹⁾).

In dem Folgenden soll gezeigt werden, in welcher Weise sich mehrere Atome der verschiedenen Elemente zu zusammengesetzten Moleculen vereinigen. Die einfachsten Verbindungen bestehen aus zwei Atomen, dieselben können nur auf eine Art gebunden sein, aber schon bei den Verbindungen, welche aus drei Atomen bestehen, kann die Bindung in verschiedener Weise stattfinden, wie dieses später näher dargelegt werden soll, und je complicirter die Verbindungen sind, um so schwieriger ist es, Einsicht in die Constitution derselben zu erlangen, indem die Bindung der Atome in diesen Verbindungen oft in sehr verschiedener Weise möglich scheint.

Zur Feststellung der Valenzverhältnisse eignen sich vorzugsweise diejenigen Verbindungen, welche ein Atom des Elementes, dessen Valenz in Frage steht und ausserdem nur noch monovalente Atome enthalten, und da die Moleculargrösse der Verbindungen dann am sichersten festgestellt erscheint, wenn sie durch die Dampfdichte bestätigt ist, so sollen in der folgenden Darlegung vorzüglich solche Substanzen benutzt werden, welche beiden Anforderungen genügen. Weil jedoch die Dampfdichte nur in wenigen Fällen bestimmbar ist, so müssen auch solche Substanzen, welche nicht flüchtig sind, oder welche beim Erhitzen Zersetzung erleiden, als Belege angeführt werden. Dieses kann nicht bedenklich erscheinen, wenn nur solche Körper ausgewählt werden, deren Moleculargrösse nach ihrem ganzen chemischen Verhalten als sicher begründet erscheint.

1) Die Valenz von Atomen oder auch Moleculen wird durch senkrechte Striche oder Zahlen über der Formel für dieselben angedeutet, so z. B. bedeutet $\overset{4}{\text{S}}$ bivalenter Schwefel (C_2H_2) quadrivalentes Acetylen.

I. Verbindungen ein- und einwerthiger Atome.

HCl	HBr	HJ
Chlorwasserstoff	Bromwasserstoff	Jodwasserstoff
NaCl	HgCl	CuBr
Chlornatrium	Quecksilberchlorür	Kupferbromür
ClJ	AuCl	
Chlorjod	Goldchlorür	

Man pflegt diese und die analogen Verbindungen auf ein Molecul Wasserstoff, H_2 , oder auf Salzsäure, HCl, als Type zu beziehen, indem diese Verbindungen aus einer gleichen Anzahl auf gleiche Weise gruppirter Atome bestehen.

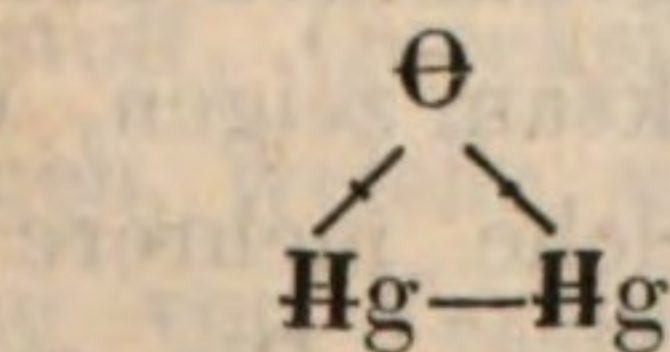
II. Verbindungen ein- und zweiwerthiger Atome.

$H_2\overset{''}{O}$	$H_2\overset{''}{S}$	$H_2\overset{''}{Se}$
Wasser	Schwefelwasserstoff	Selenwasserstoff
$H_2\overset{''}{Te}$	$Cl_2\overset{''}{O}$	$N_2\overset{''}{O}$
Tellurwasserstoff	Unterchlorigsäure-Anhydrid	Stickoxydul
$\overset{'}{Hg}_2\overset{''}{O}$	$\overset{'}{Cu}_2\overset{''}{O}$	$\overset{'}{Au}_2\overset{''}{O}$
Quecksilberoxydul	Kupferoxydul	Goldoxydul
$\overset{''}{Hg}Cl_2$	$\overset{''}{Cu}Br_2$	$\overset{''}{Sn}Cl_2$
Quecksilberchlorid	Kupferbromid	Zinnchlorür
$\overset{''}{Pt}Cl_2$	$\overset{''}{Fe}Cl_2$	
Platinchlorür	Eisenchlorür	

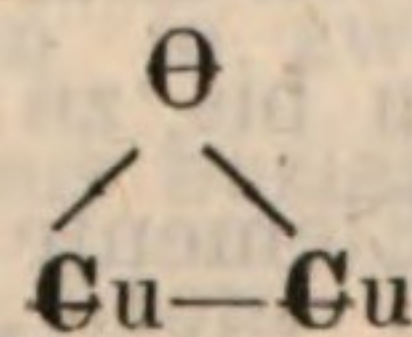
Diese Verbindungen werden auf Wasser als Type bezogen.

Quecksilber und Kupfer kommen in diesen Verbindungen sowohl monovalent als auch bivalent vor. Diese Metalle vertreten im Sinne der Typentheorie in gewissen Verbindungen den Wasserstoff des Wassers, in anderen Verbindungen den Sauerstoff desselben. Jedoch wäre es möglich, dass die Atome dieser Metalle in den Oxydulverbindungen nicht eine Affinität, sondern zwei Affinitäten äusserten, indem, wenn zwei Atome derselben sich direct verbunden haben, hierdurch zwei Affinitäten consumirt sind, und dann von den vier Affinitäten der beiden bivalenten Atome nur noch zweie verwendbar bleiben, durch welche der Sauerstoff gebunden sein könnte.

Nach dieser Vorstellung würden den betreffenden Verbindungen die folgenden Formeln beizulegen sein.



Quecksilberoxydul



Kupferoxydul

III. Verbindungen ein- und dreiwertiger Atome.

$\overset{'''}{\text{J}}\text{Cl}_3$	$\overset{'''}{\text{Au}}\text{Cl}_3$	$\overset{'''}{\text{B}}\text{Cl}_3$	$\overset{'''}{\text{Bi}}\text{Cl}_3$
Jodterchlorid	Goldterchlorid	Borchlorid	Wismuthchlorid
$\overset{'''}{\text{N}}\text{H}_3$	$\overset{'''}{\text{Sb}}\text{H}_3$	$\overset{'''}{\text{As}}\text{H}_3$	$\overset{'''}{\text{P}}\text{H}_3$
Ammoniak	Antimonwasserstoff	Arsenwasserstoff	Phosphorwasserstoff

Diese und die analogen Substanzen werden auf Ammoniak als Type bezogen.

Jod, Gold und Stickstoff erscheinen in dieser Gruppe trivalent, in der ersten und zweiten traten dieselben Elemente monovalent auf.

IV. Verbindungen ein- und vierwertiger Atome.

$\overset{4}{\text{Te}}\text{Cl}_4$	$\overset{4}{\text{Sn}}\text{Cl}_4$	$\overset{4}{\text{Pt}}\text{Cl}_4$	$\overset{4}{\text{C}}\text{H}_4$
Tellurchlorid	Zinnchlorid	Platinchlorid	Sumpfgas
$\overset{4}{\text{C}}\text{Cl}_4$	$\overset{4}{\text{Si}}\text{Cl}_4$	$\overset{4}{\text{Ti}}\text{Cl}_4$	$\overset{4}{\text{Nb}}\text{Cl}_4$
Chlorkohlenstoff	Chlorsilicium	Chlortitan	Chlornio

Sumpfgas wird in der Regel als Type dieser Verbindungen bezeichnet.

Tellur, Zinn und Platin gehören als bivalente Elemente der zweiten Gruppe ebenfalls an.

V. Verbindungen ein- und fünfwerthiger Atome.

$\overset{5}{\text{P}}\text{Br}_5$	$\overset{5}{\text{P}}\text{Cl}_5$	$\overset{5}{\text{As}}\text{Cl}_5$	$\overset{5}{\text{Sb}}\text{Cl}_5$
Phosphorbromid	Phosphorchlorid	Arsenchlorid	Antimonchlorid

Die Elemente Phosphor, Arsen und Antimon sind auch dreiwertig.

VI. Verbindungen ein- und sechswerthiger Atome.

$\overset{6}{\text{W}}\text{Cl}_6$	$\overset{6}{\text{W}}\text{Br}_6$	$\overset{6}{\text{V}}\text{aCl}_6$
Wolframchlorid	Wolframbromid	Vanadinchlorid

Es wird angenommen, dass in diesen Verbindungen Wasserstoff, Chlor, Brom und Jod, letzteres mit einer Ausnahme, Atom für Atom nur eine Affinität äussern und, dass sich die anderen genannten Elemente in diesen Verbindungen bis zu sechs Affinitäten wirksam zeigen, und dass die mehrwerthigen Elemente diejenigen sind, welche mehrere Atome der einwerthigen zu einem Molecule zusammenhalten. Die mehrwerthigen Atome fungiren also in den Verbindungen als die Binder derselben.

Wird in den Verbindungen, welche von einem Elemente mehrere Atome enthalten, dieses theilweise oder vollständig durch eine gleiche Zahl von Atomen eines anderen Elementes oder mehrerer anderer Elemente ersetzt, so bleibt der Typus der Verbindung erhalten, und es entstehen nur neue Formen. Die Zahl der Atome in der Verbindung und die Art der Bindung derselben ist nicht verändert worden.

Man hat:

Typen	Substitutionsformen		
$\overset{''}{\text{H}}\overset{''}{\text{O}}\overset{''}{\text{H}}$ Wasser	$\overset{''}{\text{K}}\overset{''}{\text{O}}\overset{''}{\text{H}}$ Kaliumhydroxyd	$\overset{''}{\text{Na}}\overset{''}{\text{O}}\overset{''}{\text{H}}$ Natriumhydroxyd	$\overset{''}{\text{K}}\overset{''}{\text{S}}\overset{''}{\text{H}}$ Kaliumhydroxydsulphid
$\overset{'''}{\text{N}}\text{H}_3$ Ammoniak	$\overset{'''}{\text{K}}\text{NH}_2$ Kaliumamid	$\overset{'''}{\text{Na}}\text{NH}_2$ Natriumamid	
$\overset{4}{\text{C}}\text{H}_4$ Methylwasserstoff	$\overset{4}{\text{Cl}}\overset{4}{\text{C}}\text{H}_3$ Chlormethyl	$\overset{4}{\text{H}}\overset{4}{\text{C}}\text{Cl}_3$ Chloroform	
$\overset{5}{\text{P}}\text{Cl}_5$ Phosphorchlorid	$\overset{5}{\text{Cl}}\text{NH}_4$ Chlorammonium	$\overset{5}{\text{J}}\text{PH}_4$ Jodphosphonium	

Durch Substitution von mehrwerthigen Atomen an die Stelle der entsprechenden Anzahl monovalenter Atome entstehen weitere abgeleitete Formen, in denen zwar die Zahl der Atome, nicht aber die der Aequivalente und nicht die Art der Bindung verändert ist.

Man hat:

Typus	Substitutionsformen			
$\text{H}_2\overset{''}{\text{O}}$ Wasser	$\overset{''}{\text{C}}\overset{''}{\text{O}}$ Kohlenoxyd	$\overset{''}{\text{N}}\overset{''}{\text{O}}$ Stickoxyd	$\overset{''}{\text{Hg}}\overset{''}{\text{O}}$ Quecksilberoxyd	$\overset{''}{\text{Cu}}\overset{''}{\text{O}}$ Kupferoxyd
	$\overset{''}{\text{Ca}}\overset{''}{\text{O}}$ Calciumoxyd	$\overset{''}{\text{Ba}}\overset{''}{\text{O}}$ Bariumoxyd	$\overset{''}{\text{Mn}}\overset{''}{\text{O}}$ Manganoxydul	$\overset{''}{\text{Sn}}\overset{''}{\text{O}}$ Zinnoxidul
	$\overset{''}{\text{Fe}}\overset{''}{\text{S}}$ Einfachschwefeleisen	$\overset{''}{\text{Zn}}\overset{''}{\text{S}}$ Schwefelzink	$\overset{''}{\text{Sn}}\overset{''}{\text{S}}$ Einfachschwefelzinn	$\overset{''}{\text{Fe}}\overset{''}{\text{O}}$ Eisenoxydul

Kohlenstoff, welcher im Sumpfgase quadrivalent ist, tritt im Kohlenoxyde bivalent auf.

Stickstoff, Quecksilber und Kupfer bilden je zwei sauerstoffhaltige Verbindungen, welche sich auf den Wassertypus beziehen lassen. In der einen Reihe von Verbindungen ersetzt jedes Atom der genannten Elemente ein Atom Wasserstoff der Type, sie sind in diesen Verbindungen monovalent, während sie in der anderen Reihe von Verbindungen biva-

lent sind, indem jedes Atom derselben zwei Atome Wasserstoff der Type substituirt. Es wurde schon früher bemerkt, dass die Oxydule einiger dieser Elemente eine abweichende Auffassung ihrer Constitution zulassen.

Typen	Substitutionsformen			
$\overset{'''}{\text{N}}\text{H}_3$ Ammoniak	$\overset{'''}{\text{Bi}}\overset{'''}{\text{S}}\text{J}$ Wismuthjodosulphurat	$\overset{'''}{\text{Bi}}\overset{'''}{\text{O}}\text{Cl}$ Wismuthoxychlorid		
	$\overset{'''}{\text{N}}\overset{'''}{\text{O}}\text{Cl}$ Chlorsalpetrigesäure	$\overset{'''}{\text{N}}\overset{'''}{\text{O}}\text{Br}$ Bromsalpetrigesäure		
$\overset{4}{\text{C}}\text{H}_4$ Sumpfgas	$\overset{4}{\text{C}}\overset{''}{\text{O}}_2$ Kohlensäure- Anhydrid	$\overset{4}{\text{C}}\overset{''}{\text{S}}_2$ Schwefel- kohlenstoff	$\overset{4}{\text{N}}\overset{''}{\text{O}}_2$ Untersalpeter- säure Anhydrid	$\overset{4}{\text{N}}\overset{''}{\text{O}}\text{Br}_2$ Bromunter- salpetersäure
	$\overset{4}{\text{Si}}\overset{''}{\text{O}}_2$ Kieselsäure		$\overset{4}{\text{S}}\overset{''}{\text{O}}_2$ Schweflig- säure-Anhydrid	$\overset{4}{\text{Se}}\overset{''}{\text{O}}_2$ Selenigsäure- Anhydrid
	$\overset{4}{\text{Te}}\overset{''}{\text{O}}_2$ Tellurigsäure- Anhydrid	$\overset{4}{\text{Pb}}\overset{''}{\text{O}}_2$ Bleihyperoxyd	$\overset{4}{\text{Mn}}\overset{''}{\text{O}}_2$ Manganhyperoxyd	
	$\overset{5}{\text{Sn}}\overset{''}{\text{O}}_2$ Zinnsäure	$\overset{4}{\text{Sn}}\overset{''}{\text{S}}_2$ Zweifachschwefelzinn		
	$\overset{4}{\text{Fe}}\overset{''}{\text{S}}_2$ Zweifachschwefeleisen	$\overset{4}{\text{Pt}}\overset{''}{\text{S}}_2$ Zweifachschwefelplatin.		

Stickstoff scheint in dem Anhydrid der Untersalpetersäure und in der Bromuntersalpetersäure quadrivalent zu sein.

Kohlenstoff und Silicium treten hier wie in den Verbindungen mit monovalenten Atomen quadrivalent auf. Dasselbe gilt für Tellur, welches auch in Verbindung mit monovalenten Atomen Quadrivalenz zeigt, und dem sich die analogen Elemente Schwefel und Selen anschliessen. Es sind von den letzteren zwar keine entsprechenden Verbindungen mit monovalenten Elementen im freien Zustande bekannt, aber für die Quadrivalenz derselben spricht besonders noch der Umstand, dass sich ihre Verbindungen mit zwei Alkoholradicalen wie bivalente Radicale verhalten.

Dem Zinnchlorid entsprechen die Zinnsäure und das Zweifachschwefelzinn; sowohl diese Verbindungen als auch diejenigen des Zinns mit den Alkoholradicalen beweisen die Quadrivalenz dieses Metalles.

Im Eisenchlorür und Eisenoxydule tritt Eisen bivalent auf, und das Bestehen des Zweifachschwefeleisens deutet darauf hin, dass dieses Metall auch quadrivalent sein könne. Die Dampfdichte des Eisenchlorids lässt erkennen, dass dasselbe sechs Atome Chlor im Molecule enthält;

die damit verbundene Menge Eisen wird nach dem chemischen Verhalten und nach der specifischen Wärme für ein Doppelatom angesehen, und es wird angenommen, dass bei der Vereinigung von zwei Atomen Eisen zu einem Doppelatom zwei Affinitäten consumirt seien, so, dass das Doppelatom des quadrivalenten Eisens dann nur noch sechs Affinitäten anderweitig zur Geltung bringen könne und daher z. B. im Eisenchlorid sechs Atome Chlor binde.

Sehr viele Verbindungen der Metalle Mangan, Aluminium und Chrom sind denjenigen des Eisens analog, und ohne Zweifel ist für dieselben ebenfalls Quadrivalenz anzunehmen.

In sehr vielen Fällen ist es noch nicht möglich, die Constitution sehr einfacher Verbindungen, ihr Verhältniss zu dem Gesetze der multiplen Proportionen und die Art der Bindung der einzelnen Atome in denselben festzustellen. Sehr oft genügt hierzu nicht die Beachtung einzelner That-sachen, sondern es ist eine Berücksichtigung und Würdigung des ganzen chemischen Verhaltens der Verbindungen und gleichfalls der Verhältnisse, welche sich bei analogen Körpern zeigen, erforderlich. Da Schwefel und Eisen z. B. sowohl bivalent als auch quadrivalent vorkommen, so kann es zweifelhaft erscheinen, ob in dem Zweifachschwefeleisen das Eisen oder ein Atom Schwefel quadrivalent enthalten sei und das Molecul zusammenhalte. Indem Zweifachschwefeleisen in zwei Formen, deren chemisches Verhalten sehr verschieden ist, vorkommt, wirft sich die Frage auf, ob die Verschiedenheit des Verhaltens begründet sei durch eine abweichende Constitution der beiden gleich zusammengesetzten Verbindungen. Es könnte z. B. im Schwefelkies das Eisen der Binder sein, demselben würde dann die Formel $\overset{''''}{\text{Fe}}\overset{''}{\text{S}}_2$ zukommen, wohingegen im Wasserkies ein Atom Schwefel quadrivalent enthalten sein könnte, und es würde dieser dann die Formel $\overset{''}{\text{Fe}}\overset{''''}{\text{S}}\overset{''}{\text{S}}$ besitzen.

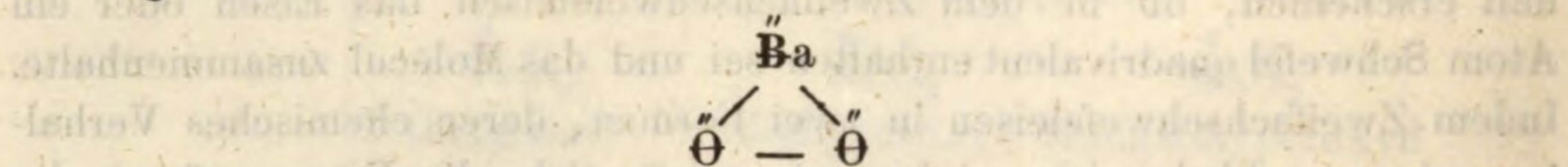
Für Eisen und Mangan führen ohne Zweifel eine Reihe von That-sachen zu der Annahme, dass diese Metalle vier Affinitäten äussern können, aber es ist gewiss sehr fraglich, ob Barium, Strontium und Calcium, deren Hyperoxyde, wie Manganhyperoxyd, aus einem Atom Metall und zwei Atomen Sauerstoff zusammengesetzt sind, gleichfalls als quadrivalente Binder jener Körper anzusehen sind. Für die Verbindungsweise dieser Körper könnten nicht weniger als vier Möglichkeiten vorhanden sein. In denselben könnte der Sauerstoff monovalent und das Metall bivalent sein; es bände letzteres dann die beiden Atome Sauerstoff. Aber für die Annahme der Monovalenz bei Sauerstoff spricht kein Grund, und somit ist dieser Fall nicht weiter zu beachten.

Dann könnten die Metalle quadrivalent sein, und die beiden bivalenten Atome Sauerstoff binden, aber gegen diese Annahme streitet der Umstand, dass das Wasserstoffhyperoxyd den Hyperoxyden des Bariums, Strontiums und Calciums entspricht. Wenn nämlich in diesen Körpern das Metall als

Binder fungirte, so müsste der Wasserstoff in der analogen Verbindung zwei Affinitäten äussern und Wasserstoffhyperoxyd würde durch die Formel ΘH auszudrücken sein. Für die Annahme der Bivalenz bei Wasserstoff fehlt es jedoch an jedem Grunde und die Eigenschaften des Wasserstoffhyperoxydes geben Veranlassung demselben ein grösseres Moleculargewicht beizulegen, als das Wasser besitzt, so, dass dasselbe als aus zwei Atomen Wasserstoff und zwei Atomen Sauerstoff bestehend angesehen wird. Die Formel H_2O_2 schliesst aber die Annahme aus, dass Wasserstoff in dieser Verbindung als Binder fungire, sie schliesst damit aber auch aus, dass in der analogen Verbindung des Bariums, Calciums und Strontiums diese Metalle quadrivalent und als Binder enthalten seien.

Die Formeln $\overset{\cdot}{\Theta} \overset{\cdot}{Ba} \overset{\cdot}{\Theta}$ und $\overset{\cdot}{\Theta} \overset{\cdot}{Ba} \overset{\cdot}{\Theta}$ für Bariumhyperoxyd würden hiernach unzulässig sein.

Ein weiterer möglicher Fall der Verbindungsweise würde der sein, dass die drei Atome des Bariumhyperoxydes jedes zwei Affinitäten äussern und die Verbindung durch eine ringförmige Aneinanderlagerung der Atome gebildet würde. Folgende Formel veranschaulicht diese Vorstellung.



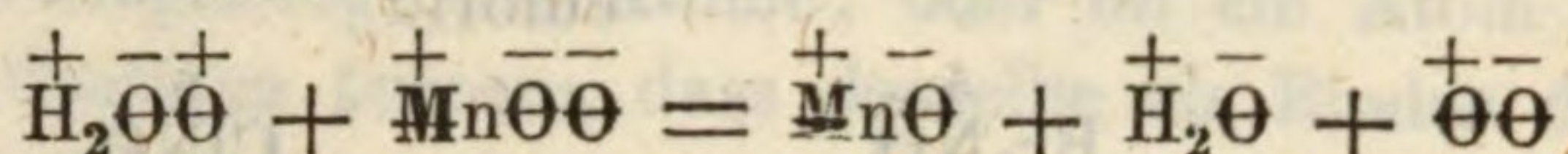
In dem Wasserstoffhyperoxyde würden die beiden Sauerstoffatome ebenfalls durch eine Affinität von jeder Seite verbunden sein können, und würden dieselben alsdann mit der zweiten Affinität je ein Atom Wasserstoff binden.

Die vierte Weise endlich würde die sein, dass ein Atom des Sauerstoffs quadrivalent und als Binder der Gruppe thätig wäre.

Das Verhalten des Wasserstoffhyperoxydes zu Manganhyperoxyd, Bleihyperoxyd, Chromsäure und einigen anderen Oxyden macht es sehr wahrscheinlich, dass die Constitution der beiden Gruppen von Hyperoxyden, als deren Repräsentanten dasjenige des Wasserstoffs von der einen Gruppe und das des Mangans von der anderen genannt werden mögen, wesentlich verschieden seien, und vielleicht ist dasselbe geeignet, Aufschluss über die Constitution dieser Verbindungen zu geben. Werden verschiedene Körper, welche zu derselben Gruppe gehören, zusammengebracht, so üben sie keine Einwirkung auf einander aus, kommen aber Körper der verschiedenen Gruppen zusammen, so tritt eine Reaction ein. Kommt z. B. Wasserstoffhyperoxyd mit Manganhyperoxyd zusammen, so findet eine Einwirkung statt, es wird freier Sauerstoff entwickelt, und beide Hyperoxyde werden reducirt. Nach Brodie, welcher diese merkwürdigen Reactionen genauer untersucht hat, befindet sich ein Atom Sauerstoff im Wasserstoffhyperoxyde in loser Verbindung und ist in Folge seiner Verbindung mit dem Oxyde eines electropositiven Elementes selbst

polarisirt, und zwar ist sein electrischer Zustand entgegengesetzt demjenigen des Sauerstoffs im Manganhyperoxyd und in den anderen Substanzen, welche mit Wasserstoffhyperoxyd Sauerstoff entwickeln.

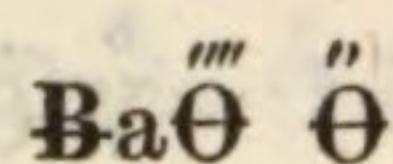
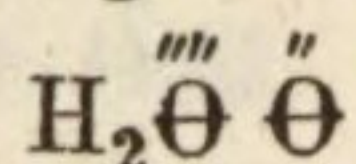
Man hat hiernach:



Nach dieser Auffassung bewirkt der electrische Zustand die Reaction. Die Frage, in welcher Art die Verbindung Wasserstoffhyperoxyd zusammengehalten werde, ist dabei nicht erörtert worden.

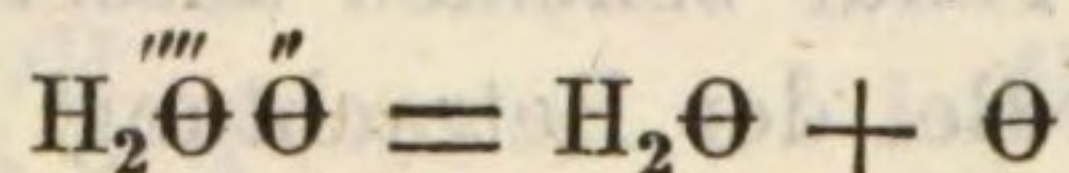
Nehmen wir an, dass in dem Hyperoxyde des Wasserstoffs ein Atom des Sauerstoffs quadrivalent enthalten sei, und als Binder des Moleculs fungire, so erklärt sich aus der nicht gewöhnlichen Valenz dieses Atomes das leichte Zerfallen der Verbindungen, indem der quadrivalente Sauerstoff ein Bestreben hat, in seine normale Form, welche bivalent ist, zurückzukehren.

Die Formeln für Wasserstoff- und Bariumhyperoxyd würden unter dieser Annahme die folgenden sein.



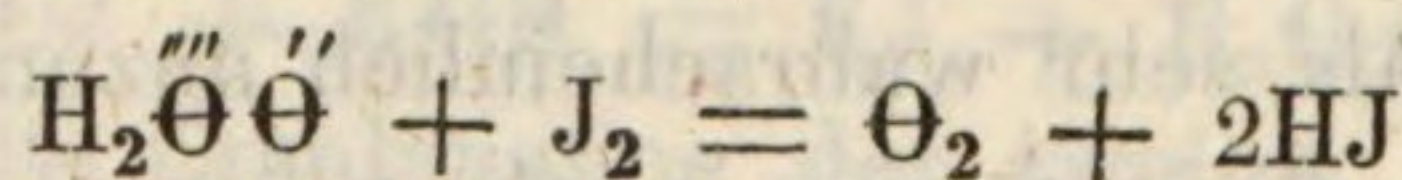
Die Annahme, dass Sauerstoff vier Affinitäten äussern könne, ist durch die Analogie dieses Elementes mit Schwefel, Selen und Tellur sehr nahe gelegt.

Wasserstoffhyperoxyd hat eine grosse Neigung zu zerfallen. Je nach den Umständen, unter denen sich dasselbe befindet, zerfällt es in verschiedener Weise. Die gewöhnliche Art ist die in Wasser und in Sauerstoff; Wärme allein schon bewirkt das Zerfallen in diesem Sinne.

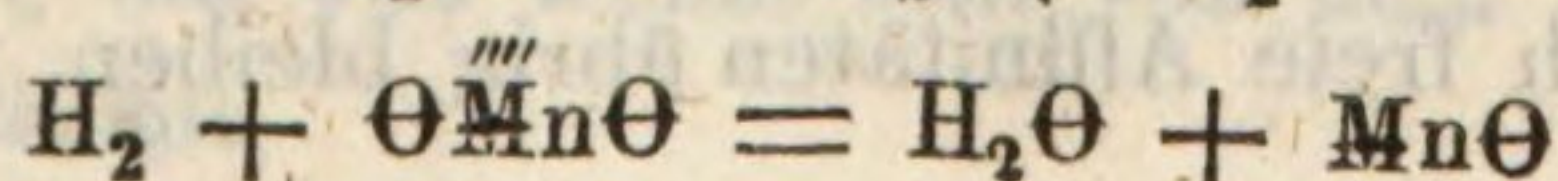
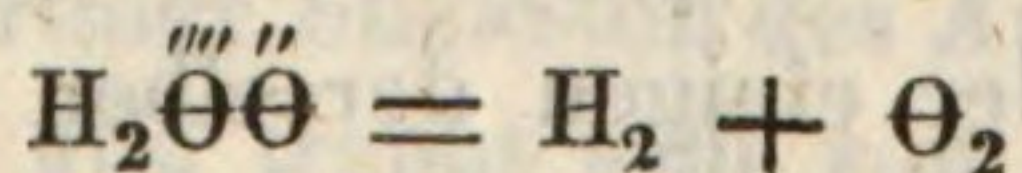


Es tritt hierbei Sauerstoff als einzelnes Atom auf und ist zum Theile wohl hierin die grosse Fähigkeit des Wasserstoffhyperoxydes, Oxydation zu bewirken, begründet.

Bei Gegenwart von Jod trennt sich Wasserstoffhyperoxyd nicht in Wasser und Sauerstoff, sondern die Verbindung zerreisst an einer anderen Stelle. Es tritt der Sauerstoff zusammen aus, und der Wasserstoff verbindet sich mit Jod zu Jodwasserstoff.



Wahrscheinlich findet ebenfalls ein Zerfallen des Wasserstoffhyperoxydes in Sauerstoff und Wasserstoff statt, wenn Körper zugegen sind, welche ihren Sauerstoff oder einen Theil desselben, wie Manganhyperoxyd, in loser Verbindung enthalten und es wird alsdann durch den Wasserstoff des Hyperoxydes eine Reduction des metallischen Hyperoxydes herbeigeführt. Hiernach fände die Zersetzung in zwei Stadien, wie die folgenden Gleichungen zeigen statt.



Typus	Substitutionsformen		
$\overset{5}{\text{P}}\text{Cl}_5$	$\text{Cl}_3\overset{5}{\text{P}}\ddot{\text{O}}$	$\text{Cl}_3\overset{5}{\text{P}}\ddot{\text{S}}$	$\text{Cl}_3\overset{5}{\text{Sb}}\ddot{\text{S}}$
Phosphor- chlorid	Phosphoroxychlorid	Phosphorsulpho- chlorid	Antimonsulpho- chlorid
	$\text{Br}_3\overset{5}{\text{N}}\ddot{\text{O}}$	$\text{ClN}\overset{5}{\ddot{\text{O}}}_2$	
	Stickstoffoxybromid	Chlorsalpetersäure	

Mit den letztgenannten Verbindungen wird die Reihe des Stickstoffs abgeschlossen. Derselbe äussert, wie es scheint, 1 bis 5 Affinitäten.

Typus	Substitutionsformen	
$\overset{6}{\text{W}}\text{Cl}_6$	$\overset{6}{\text{S}}\ddot{\text{O}}_3$	$\overset{6}{\text{Se}}\ddot{\text{O}}_3$
Wolfram- chlorid	Schwefelsäureanhydrid	Selensäureanhydrid
	$\overset{6}{\text{Te}}\ddot{\text{O}}_3$	$\overset{6}{\text{Cr}}\ddot{\text{O}}_3$
	Tellursäureanhydrid	Chromsäureanhydrid
	$\overset{6}{\text{W}}\ddot{\text{O}}_3$	$\overset{6}{\text{Mo}}\ddot{\text{O}}_3$
	Wolframsäureanhydrid	Molybdänsäureanhydrid
	$\overset{6}{\text{W}}\ddot{\text{O}}\text{Cl}_4$	$\overset{6}{\text{W}}\ddot{\text{O}}_2\text{Cl}_2$
	Wolframoxychlorid	Wolframbioxychlorür
	$\overset{6}{\text{S}}\ddot{\text{O}}_2\text{Cl}_2$	$\overset{6}{\text{Cr}}\ddot{\text{O}}_2\text{Cl}_2$
	Sulphurylchlorid	Chromoxychlorid

Schwefel, Selen und Tellur scheinen ausser 2 und 4 auch 6 Affinitäten äussern zu können. Bei der Betrachtung der specifischen Volume von Flüssigkeiten wird ein Grund für die Annahme, dass das Anhydrid der Schwefelsäure nicht durch eine kettenförmige Aneinanderlagerung der Atome, sondern durch die Sechswerthigkeit des Schwefels bedingt sei, dargelegt werden.

Für Wolfram erscheint die Sechswerthigkeit nicht zweifelhaft zu sein, da dasselbe sich mit sechs Atomen Chlor verbindet.

Wenn Chrom sechs Affinitäten äussern kann, so ist dieses für Eisen und Mangan auch als sehr wahrscheinlich anzunehmen.

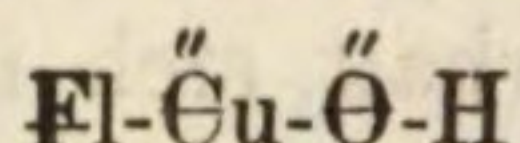
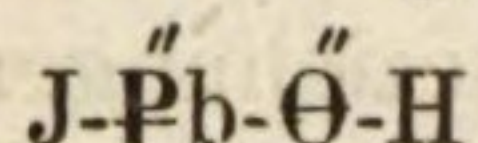
Einige Elemente scheinen eine noch grössere Anzahl von Affinitäten wirksam zeigen zu können. Es sind dieses z. B. Mangan, Chlor, Brom und Jod in ihren höchsten Oxydationsstufen, doch finden sich hier bei ganz eigenthümliche Verhältnisse, so dass die Constitution derselben sehr zweifelhaft erscheint.

Wenn zwei oder mehrere polyvalente Atome sich so aneinander lagern, dass von einem oder einigen derselben nicht alle Affinitäten gesättigt sind, also noch freie Affinitäten übrig bleiben, so dienen dieselben

als Angriffspunkte für andere Atome. Hierdurch entstehen oft sehr complicirte Formen. Es ist augenscheinlich, dass bei den Verbindungen, welche mehrere polyvalente Atome enthalten, sich immer die Frage aufwerfen muss, ob dieselben bedingt seien durch eine derartige kettenförmige Aneinanderlagerung der Atome, oder ob ein Atom eine so grosse Anzahl von Affinitäten äussere, dass dasselbe als Binder des ganzen Moleculs anzusehen sei.

In der Kohlensäure z. B. könnte eine kettenförmige Aneinanderlagerung vorliegen, indem sowohl Sauerstoff als auch Kohlenstoff bivalent auftritt. Da aber Kohlenstoff unter gewöhnlichen Verhältnissen in der Regel quadrivalent und Sauerstoff fast immer bivalent ist, so ist doch wohl anzunehmen, dass das Vorkommen der beiden Oxyde des Kohlenstoffs auf einem Wechsel in der Valenz dieses Elementes beruhe, dass dasselbe also im Kohlenoxyde bivalent und in der Kohlensäure quadrivalent enthalten sei.

Als einfachere Verbindungen in Folge einer kettenförmigen Aneinanderlagerung mehrwerthiger Atome sind:

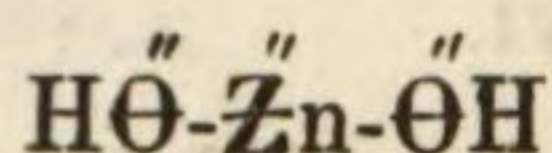
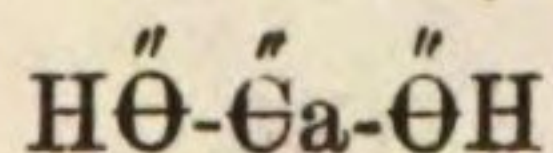


Jodbleihydryloxyd

Fluorkupferhydryloxyd

zu nennen. Sie lassen sich auf die gemischte Type „Salzsäure und Wasser“ beziehen, indem man annehmen kann, es sei z. B. das Jodbleihydryloxyd aus Jodwasserstoff und Wasser, durch Substitution des Wasserstoffs des ersteren und eines Atoms Wasserstoff des letzteren, durch ein Atom des bivalenten Bleies entstanden.

In ähnlicher Weise lassen sich



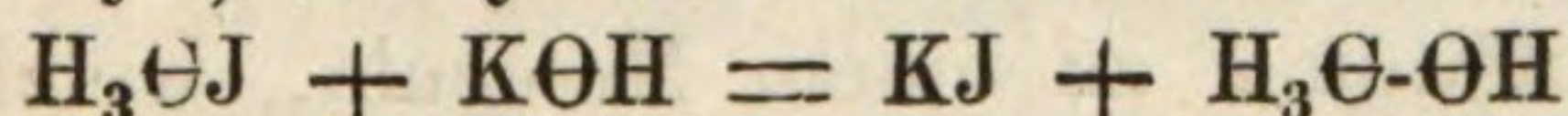
Calciumhydryloxyd

Zinkhydryloxyd

auf zwei Molecule Wasser als Type beziehen.

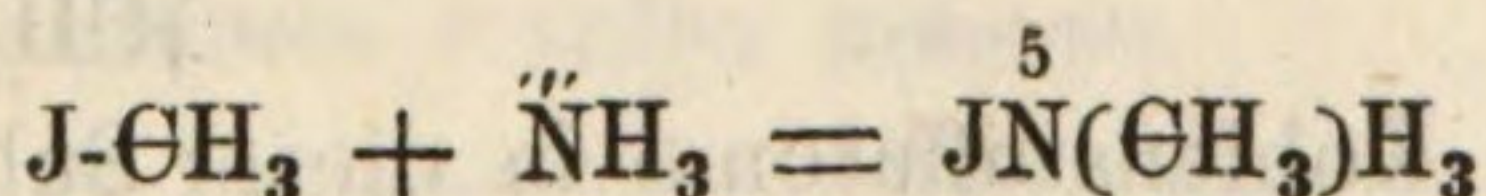
Diese beiden Verbindungen enthalten die Elemente von einem Molecule Calcium- oder Zinkoxyd und von einem Molecule Wasser, in welche Körper sie auch beim Erhitzen zerfallen.

Wird Jodmethyl mit Kalihydrat gekocht, so entsteht neben Jodkalium Methylhydryloxyd, Methylalkohol



Derselbe zeigt die Combination der zweiten und der vierten Type. Eine der vier Affinitäten des Kohlenstoffs ist an die Stelle von Wasserstoff an den Sauerstoff des Wassers getreten.

Lässt man Jodmethyl auf Ammoniak einwirken, so entsteht Methylammoniumjodür.

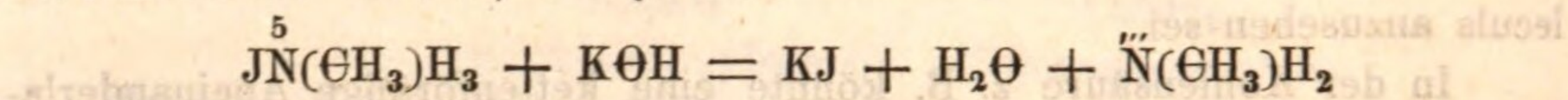


So einfach dieser Vorgang erscheint, so complicirt ist er in Wirklichkeit. Denn der dreiwertige Stickstoff des Ammoniaks geht in die fünfwerthige Form über; das Jod trennt sich von dem Kohlenstoffe des Me-

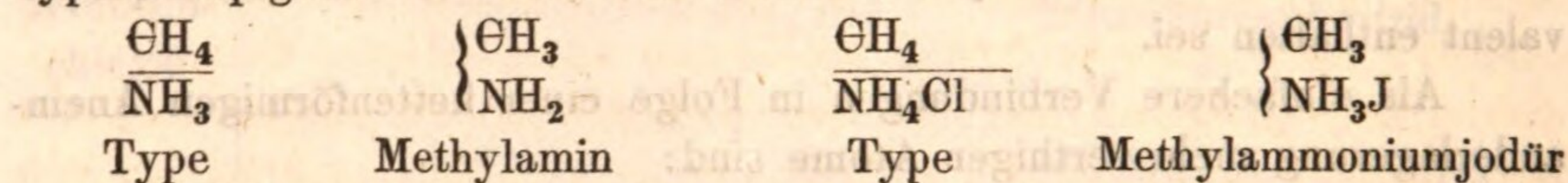
thyls, und sowohl der Kohlenstoff als auch das Jod treten an den Stickstoff und sättigen die zwei wirksam gewordenen Affinitäten desselben.

Methylammoniumjodür zeigt eine Combination der vierten und der fünften Type.

Wird diese Verbindung mit Kalihydrat gekocht, so entsteht neben Jodkalium und Wasser, Methylamin.

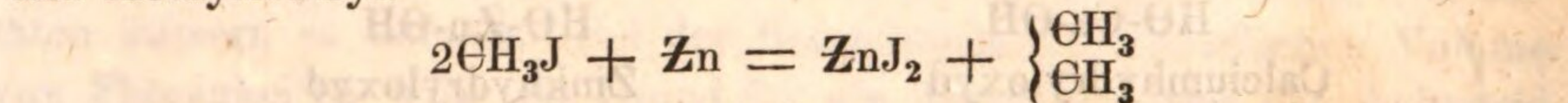


In dieser Substanz äussert der Stickstoff wiederum nur drei Affinitäten; zwei derselben gegen Wasserstoff und die dritte gegen Kohlenstoff, dessen übrige drei Affinitäten gleichfalls gegen Wasserstoff wirksam sind. Man kann hiernach das Methylamin auf die gemischte Type Ammoniak und Sumpfgas beziehen, so wie Methylammoniumjodür auf die gemischte Type Sumpfgas und Salmiak zu beziehen ist.



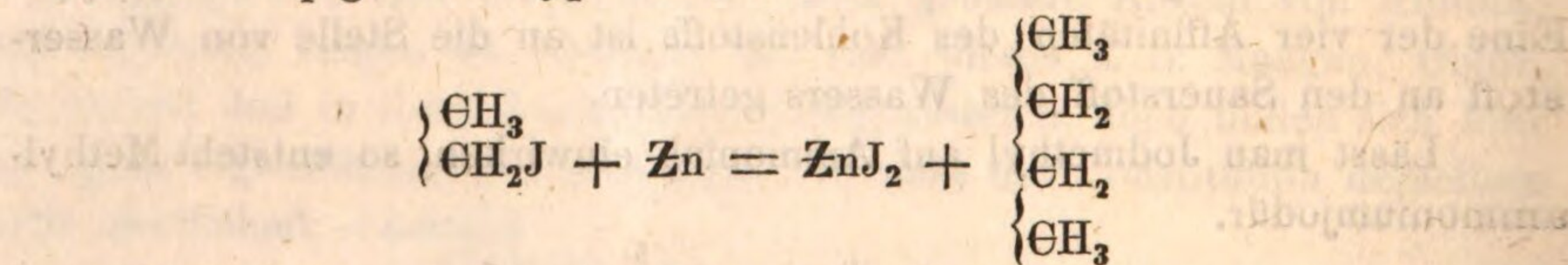
Methylamin verhält sich in fast allen Beziehungen wie Ammoniak, lässt man dasselbe z. B. mit Jodmethyl zusammenkommen, so vereinigt es sich mit demselben zu Dimethylammoniumjodür $(\text{CH}_3)_2\text{-NH}_2\text{-J}$ und dieses zersetzt sich gleich dem Salmiak und Methylammoniumjodür, wenn es mit Natronlauge gekocht wird, unter Entwicklung von Dimethylamin, $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$. Diese Verbindung stellt eine Combination der dritten und zweimal der vierten Type dar.

Wird Jodmethyl unter Druck mit Zink erhitzt, so entsteht Jodzink und Methylmethyl.



Diese Verbindung kann auf die doppelte Type Sumpfgas bezogen werden. In ihr sind die beiden Kohlenstoffatome durch zwei Affinitäten verbunden, jedes Atom hat hierzu eine Affinität benutzt und es bindet durch die drei anderen Affinitäten Wasserstoff.

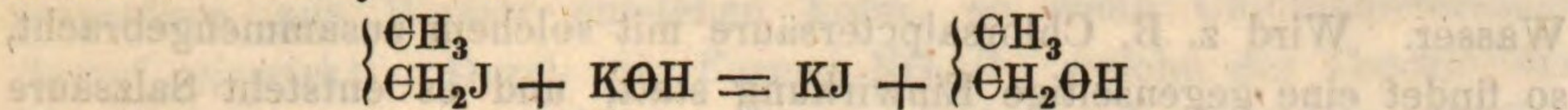
Ersetzt man im Methylmethyl ein Atom Wasserstoff durch Jod, so entsteht Jodäthyl, und lässt man hierauf Zink einwirken, so verbinden sich vier Kohlenstoffatome zu einem Molecule, welches sich auf vier Molecule Sumpfgas als Type beziehen lässt.



Es haben zwei Kohlenstoffatome in dieser Substanz zwei Affinitäten zur Bindung von Kohlenstoffatomen verwandt, dieselben können nur noch zwei Atome Wasserstoff binden. Die beiden anderen Atome Kohlenstoff haben nur je eine Affinität zur Bindung von Kohlenstoff benutzt, und es

bleiben diesen also noch drei Affinitäten übrig, welche sie zur Bindung von Wasserstoff verwenden.

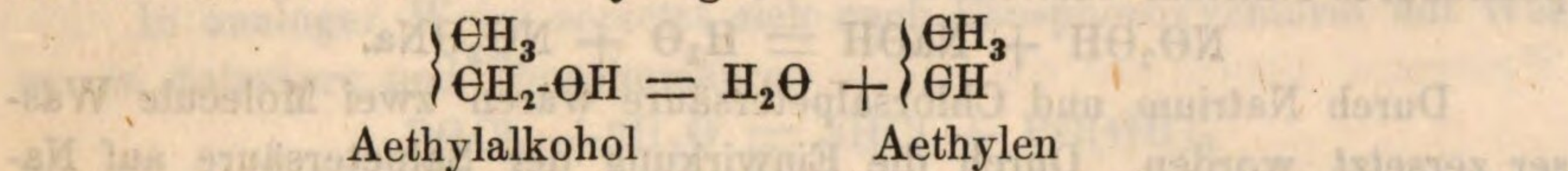
Lässt man auf Jodäthyl Kalihydrat einwirken, so entstehen Jodkalium und Aethylalkohol.



Aethylalkohol ist auf eine Combination der Typen zweimal Sumpfgas und einmal Wasser zu beziehen.

Lässt man Jodäthyl auf Ammoniak einwirken, so entsteht Aethylammoniumjodür, ein Körper, welcher dem Methylammoniumjodür vollständig entspricht; mit Natronlauge gekocht, zerfällt derselbe, und es entwickelt sich Aethylamin $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-NH}_2$. Dieser Körper hat dieselbe Zusammensetzung, welche Dimethylamin besitzt, auch stellt derselbe eine Combination der dritten und zweimal der vierten Type dar, und doch sind die beiden Substanzen verschieden. Dieses beruht darauf, dass die Anordnung der Atome in den beiden Verbindungen eine abweichende ist, indem im Aethylamine zwei Affinitäten des Stickstoffs durch Wasserstoff gesättigt sind, und nur eine derselben an Kohlenstoff getreten ist, während in dem Dimethylamine zwei Kohlenstoffatome direct mit Stickstoff verbunden sind, und letzterer nur eine Affinität gegen Wasserstoff äussert.

Wird Aethylalkohol mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, so bildet sich neben Wasser Aethylengas.



In dieser Substanz befindet sich der Kohlenstoff zur Hälfte mit vier und zur Hälfte mit zwei Affinitäten wirksam. Dieselbe verbindet sich mit zwei Atomen Chlor zu Chloräthylen, in welchem beide Atome Kohlenstoff wiederum vier Affinitäten äussern. Aethylen zeigt eine gewisse Aehnlichkeit mit Kohlenoxyd, welches sich ebenfalls mit zwei Atomen Chlor zu einer Verbindung vereinigen kann, in der der Kohlenstoff die bivalente Form mit der quadrivalenten vertauscht hat.

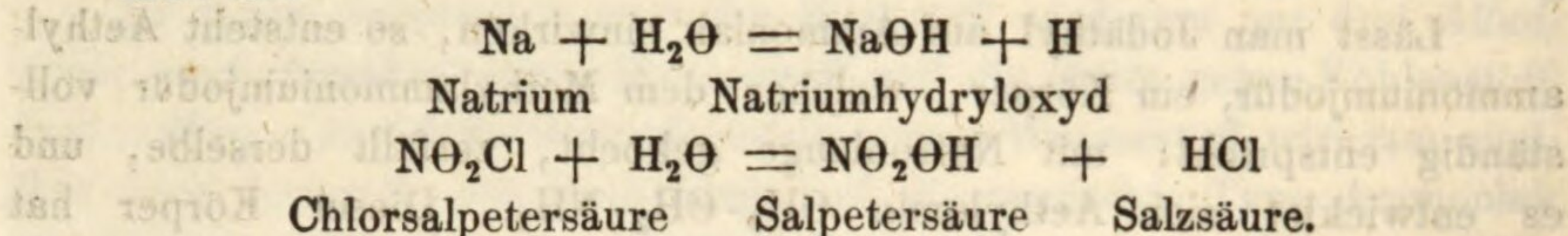
Da Kohlenstoff, wie es scheint nicht mehr als vier Affinitäten wirksam zeigen kann, so lässt sich der quadrivalente Kohlenstoff auch als gesättigter und dem entsprechend der bivalente als ungesättigter bezeichnen. Hiernach können das Kohlenoxyd- und Aethylengas als ungesättigte Verbindungen bezeichnet werden, wohingegen die Verbindungen derselben mit Chlor Phosgengas, $\text{C}\Theta\text{Cl}_2$ und Chloräthylen, $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$, als gesättigte Verbindungen bezeichnet werden müssen.

Wir nehmen an, dass im Wasser die beiden Wasserstoffatome nicht direct verbunden seien, sondern dass ihr Zusammenhang durch das bivalente Atom des Sauerstoffs vermittelt sei. Durch Natrium lässt sich

Wasser zersetzen, und zwar so dass Wasserstoff austritt und dafür Natrium, welches alsdann mit dem Reste des Wassers zu der neuen Verbindung vereinigt ist, eintritt.

Aehnlich dem Natrium zersetzen auch zusammengesetzte Körper Wasser. Wird z. B. Chlorsalpetersäure mit solchem zusammengebracht, so findet eine gegenseitige Einwirkung statt, und es entsteht Salzsäure und Salpetersäure.

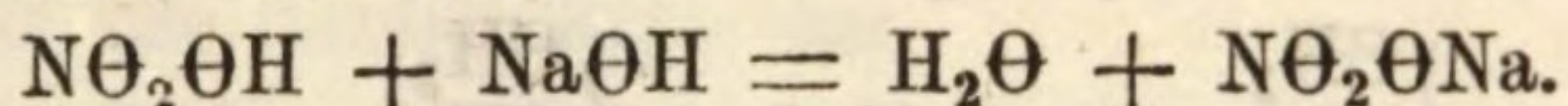
Man hat



In der Salpetersäure sind zwei Reste zu einem Molecule vereinigt, ein Wasserrest und ein Rest der Chlorsalpetersäure, während in der Salzsäure zwei einfache Radicale Wasserstoff und Chlor sich vereinigt finden.

Der Sauerstoff des Wassers verbindet in der Salpetersäure den Rest der Chlorsalpetersäure und das eine Wasserstoffatom des Wassers.

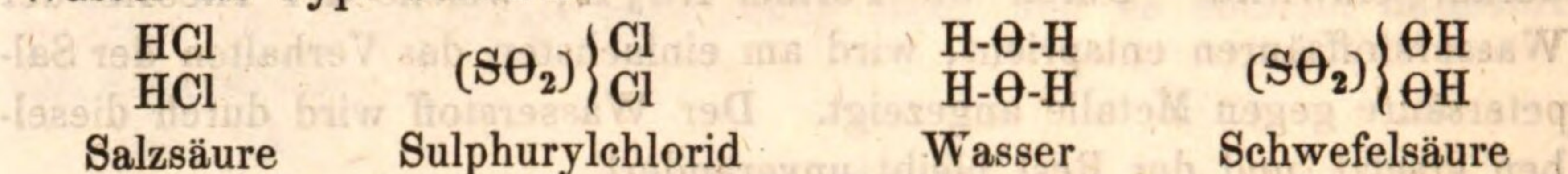
Den Rest der Chlorsalpetersäure bezeichnet man auch als das zusammengesetzte Radical der Salpetersäure, der Wasserstoff ist ein einfaches Radical in derselben. Durch Einwirkung von Natriumhydroxyd auf Salpetersäure lässt sich der Wasserstoff derselben daraus entfernen, beide Verbindungen tauschen Bestandtheile aus, indem Wasser und salpetersaures Natrium entstehen.



Durch Natrium und Chlorsalpetersäure waren zwei Molecule Wasser zersetzt worden. Durch die Einwirkung der Salpetersäure auf Natriumhydroxyd ist eines derselben regenerirt und von dem anderen ist nur der Sauerstoff übrig geblieben, indem die beiden Wasserstoffatome desselben durch andere Radicale, durch NO_2 und Na, substituirt worden sind.

Nehmen wir an, dass der Stickstoff in der Chlorsalpetersäure, in der Salpetersäure und den salpetersauren Salzen fünf Affinitäten äussere, so ist in jener Verbindung eine Affinität desselben durch Chlor und in den anderen dieselbe Affinität durch die Hälfte des bivalenten Sauerstoffs gesättigt, welcher den Wasserstoff oder das Metall mit dem Reste verbindet. Man kann sich die Chlorsalpetersäure als Salzsäure vorstellen, deren einfaches Radical Wasserstoff durch das zusammengesetzte Radical der Salpetersäure substituirt ist. Die Salpetersäure lässt sich demgemäss betrachten als zusammengesetzt aus den Radicalen NO_2 und dem Wasserreste OH , also als $\text{NO}_2\text{-OH}$; sie lässt sich aber auch ansehen als aus dem Radicale NO_3 , und Wasserstoff bestehend. Es sind in dem Radicale NO_3 alle Affinitäten des Stickstoffs gesättigt, aber es ist in demselben eine freie Affinität bei einem Sauerstoffatome vorhanden und bindet dieselbe den extraradicalen Wasserstoff. Weiter lässt sich die Salpetersäure

Sulphurylchlorid lässt sich auf zwei Molecule Salzsäure als Type beziehen, wobei vorausgesetzt wird, dass die zwei Atome Wasserstoff der Type durch ein zusammengesetztes Radical substituiert seien und unter derselben Voraussetzung lässt sich Schwefelsäure auf zwei Molecule Wasser als Type beziehen.

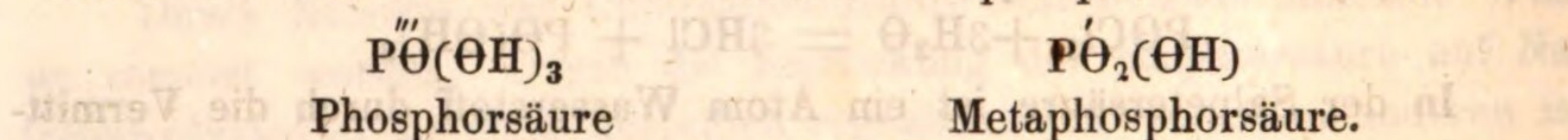


Phosphoroxychlorid und Phosphorsäure lassen sich ebenso auf drei Molecule Salzsäure und drei Molecule Wasser als Type beziehen, drei Atome Wasserstoff der Typen sind alsdann ersetzt gedacht durch das trivalente Radical der Phosphorsäure.

Die Salzsäure ist eine einbasische Säure, weil das säurebildende Radical derselben mit einem Wasserreste verbunden ist.

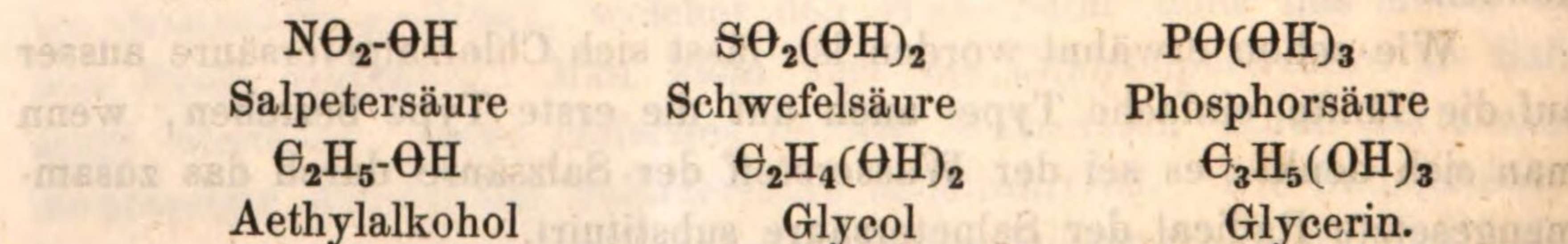
In der zweibasischen Schwefelsäure ist das Radical derselben mit zwei Wasserresten verbunden, und in der Phosphorsäure ist das Radical mit drei Wasserresten zu einer dreibasischen Säure vereinigt. Das Radical der Salpetersäure besitzt nur noch eine freie Affinität, das der Schwefelsäure hat deren zweie, und dasjenige der Phosphorsäure ihrer dreie.

In der Metaphosphorsäure ist an das Radical der Phosphorsäure noch ein Atom Sauerstoff getreten, hierdurch sind zwei weitere Affinitäten desselben besetzt, und es bleibt nur eine Affinität frei, welche einen Wasserrest bindet und die einbasische Metaphosphorsäure bildet.



In demselben Verhältnisse, in welchem die Salpeter- Schwefel- und Phosphorsäure, in Beziehung auf die Valenz ihrer Radicale und ihrer Basicität, zu einander stehen, befinden sich die drei Alkohole, Weingeist, Glycol und Glycerin zu einander.

Man hat:



Aethylalkohol ist ein einwerthiger Alkohol, derselbe besteht aus einem monovalenten Radicale und einem Wasserreste. Glycol besteht aus dem bivalenten Kohlenwasserstoffe, Aethylen und zwei Wasserresten, dasselbe ist ein zweiwerthiger Alkohol. Das Radical des Glycols $\Theta_2\text{H}_4$, enthält ein Atom Wasserstoff weniger als das Radical des Aethylalkohols, $\Theta_2\text{H}_5$, die Stelle dieses Wasserstoffatoms ist durch einen Wasser-

rest ersetzt worden, und die Valenz des Alkohols ist hierdurch vergrößert.

Diese Verhältnisse sind ähnlich denen, welche Phosphor- und Metaphosphorsäure zeigen.

Glycerin enthält einen trivalenten Kohlenstoff, Glyceryl, und drei Wasserreste, dasselbe ist daher als ein dreiwertiger Alkohol zu bezeichnen.

Aus demselben kann durch eine Reihe von Umsetzungen Allylalkohol, C_3H_5-OH dargestellt werden. Dieser Alkohol enthält dasselbe Radical wie das Glycerin, aber nur mit einem Wasserreste verbunden. Er enthält zugleich aber ein Atom Kohlenstoff, welches nur zwei Affinitäten wirksam zeigt, und besitzt also zwei freie Affinitäten.

Sowohl Allylalkohol als auch Glycerin sind trivalente Verbindungen. Die Ursache der Trivalenz bei diesen Körpern ist sehr verschieden, sie zeigt sich auf abweichende Weise. Allylalkohol besitzt ein Atom bivalenten Kohlenstoff, dieses bedingt Bivalenz der Verbindung, er enthält einen Wasserrest und gibt dieses demselben die Eigenschaften eines monovalenten Alkohols. Glycerin enthält aber drei Wasserreste und stellt daher einen trivalenten Alkohol, ohne frei Affinitäten, vor.

Der extraradicale Wasserstoff der Alkohole und Säuren kann mehr oder weniger leicht durch andere Körper substituirt werden. In den Säuren ist er leicht durch Metall zu ersetzen, und lässt sich derselbe in den polyvalenten Verbindungen in verschiedenen Portionen, und öfters jedes Atom desselben durch einen anderen Körper substituiren.

Wird in den mehrbasischen (polyvalenten) Säuren der extraradicale Wasserstoff nur zum Theile durch Metalle oder zusammengesetzte Radicale substituirt, so entstehen saure Salze daraus.

Man kennt z. B. die folgenden Verbindungen dieser Art:

Saures schwefelsaures Natrium $H-\overset{6}{O}-\overset{6}{S}O_2-\overset{6}{O}-Na$

Aethylschwefelsäure $H-\overset{6}{O}-\overset{6}{S}O_2-\overset{6}{O}-C_2H_5$

Drittelphosphorsaures Natrium $Na-\overset{5}{O}-\overset{5}{P}O_2-(\overset{5}{O}H)_2$

Zweidrittelphosphorsaures Calcium $Ca-\overset{5}{O}_2-\overset{5}{P}O-(\overset{5}{O}H)$.

In solchen Verbindungen kann dann der in denselben noch vorhandene extraradicale Wasserstoff, durch andere Atome desselben Metalles, welches sie schon enthalten oder auch durch Atome anderer Metalle ersetzt werden. Auch kann dieser Wasserstoff durch Alkoholradicale substituirt werden. Wird derselbe durch Metalle oder Radicale substituirt, und zwar durch andere, als schon darin enthalten sind, so resultiren gemischte Verbindungen.

Von diesen kennt man z. B. die Folgenden.

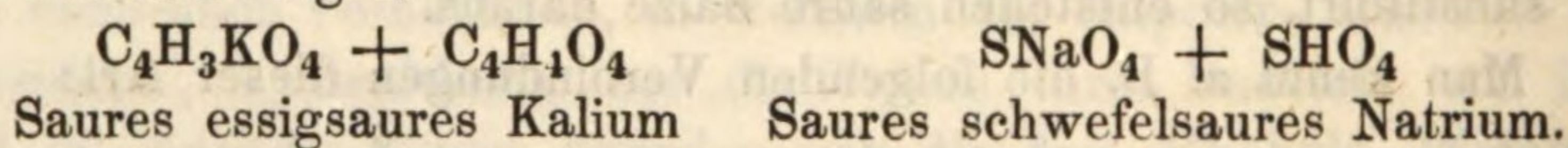
Schwefelsaures Natrium-Ammonium	$\text{Na}-\Theta-\text{SO}_2-\Theta-\text{NH}_4$
Aethylschwefelsaures Kalium	$\text{C}_2\text{H}_5-\Theta-\text{SO}_2-\Theta\text{K}$
Methylphosphorsaures Calcium	$\text{CH}_3-\Theta-\text{PO}-\Theta_2\text{Ca}$
Phosphorsaures Magnesium-Ammonium	$\text{Mg}\Theta_2=\text{PO}-\Theta.\text{NH}_4$

Diese Verbindungen sind wesentlich verschieden von denjenigen einer andern Klasse von Körpern, welche ebenfalls Doppelverbindungen vorstellen, und welche wie die Hydrate entstehen, wenn sich mehrere selbstständige Molecüle von Salz und Säure oder von verschiedenartigen Salzen aneinanderlagern.

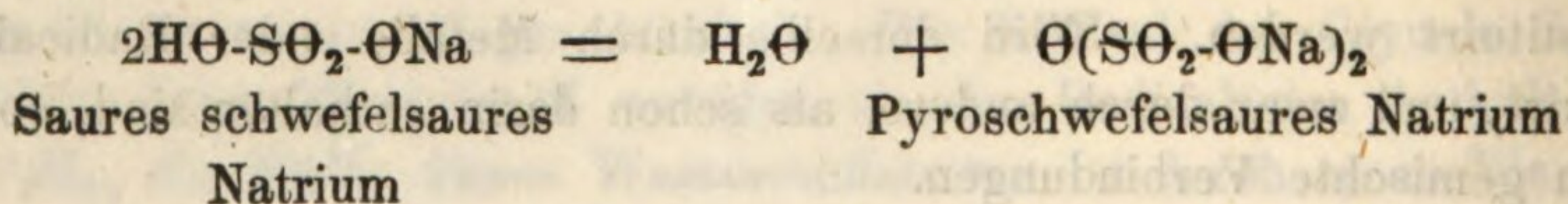
Von den Hydraten ist bei einer früheren Gelegenheit (S. 10) ausführlicher die Rede gewesen und es ist erörtert worden, dass dieselben den Uebergang von den Lösungen zu den eigentlichen chemischen Verbindungen vermittelten.

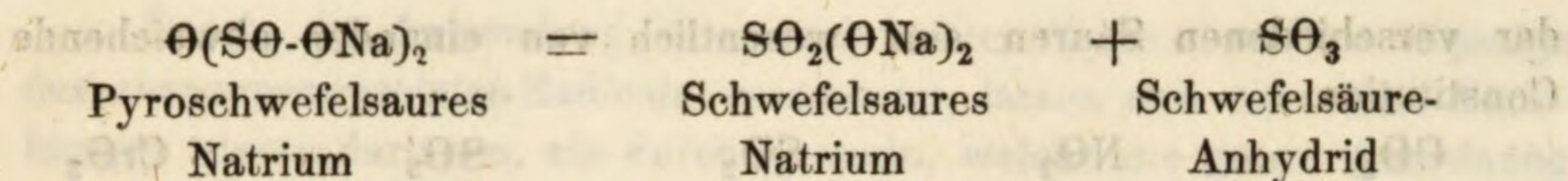
Wie sich Wasser verhält, so verhalten sich auch einige Alkohole, indem sie Salze auflösen und auch feste Hydrate mit denselben bilden. Methylalkohol z. B. bildet mit Chlorcalcium eine krystallinische Verbindung von der Formel, $4\text{CH}_3\Theta\text{H} + \text{CaCl}_2$. Dieselbe gibt über 100° den Alkohol ab und sie wird durch Wasser schon in der Kälte zersetzt.

Verschiedene Säuren verbinden sich mit Salzen ebenfalls zu Verbindungen, welche den Hydraten entsprechen. Essigsäure vereinigt sich z. B. mit essigsaurem Kalium zu einer Substanz von der Formel $\text{C}_2\text{H}_3\Theta-\Theta\text{K} + \text{C}_2\text{H}_3\Theta-\Theta\text{H}$, welche über 200° ein Molecul Essigsäure abgibt. Dieses saure Salz zeigt einige Aehnlichkeit mit den sauren Salzen der mehrwerthigen Säuren, so mit dem sauren schwefelsauren Natrium. Es tritt diese Aehnlichkeit besonders dann hervor, wenn die Formeln der Salze mit Aequivalentzeichen geschrieben werden, indem sich alsdann die Zeichen in einer analogen Weise gruppieren lassen, wie dieses die folgenden Formeln zeigen.

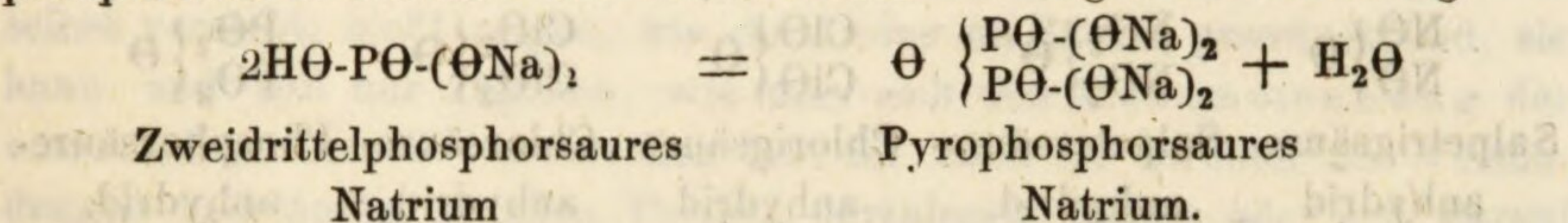


Das essigsaure Salz gibt, wie erwähnt, beim Erhitzen Essigsäure ab, sowie die Hydrate beim Erhitzen Wasser abgeben. Zwar lassen sich die sauren Salze der mehrbasischen Säuren durch Hitze ebenfalls zersetzen, aber die Zersetzung erfolgt erst bei einer Temperatur, bei der die Säuren selbst Umwandlungen erleiden. Es zerfällt z. B. das saure schwefelsaure Natrium erst, wenn es nahe zum Rothglühen erhitzt ist, und zwar in Wasser und in pyroschwefelsaures Natrium, welches bei einer noch höheren Temperatur in schwefelsaures Natrium und Schwefelsäureanhydrid zerfällt.





Zweidrittelphosphorsaures Natrium zerfällt beim Erhitzen in pyrophosphorsaures Natrium und Wasser nach der folgenden Gleichung:



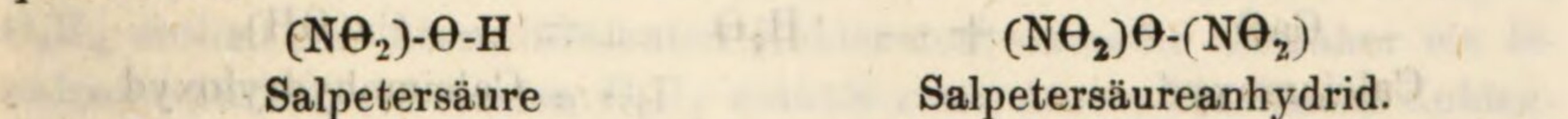
Den gemischten Salzen der mehrbasischen Säuren, welche eigentliche chemische (atomistische) Verbindungen sind, stehen Doppelsalze zur Seite, welche als Molecularverbindungen, wie die Hydrate, anzusehen sind.

Eine Verbindung dieser Art ist z. B. Carnallit $\text{KCl} + \text{MgCl}_2 + 6\text{H}_2\Theta$. Dieselbe bildet sich bei niedriger Temperatur aus den gemischten wässrigen Lösungen der beiden Chlormetalle, welche sie zusammensetzen. Sie zerfällt leicht an der Luft, in wässriges Chlormagnesium und Chlorkalium.

Als eine andere Molecularverbindung kann vielleicht Platinchlorid-Chlorkalium $\text{PtCl}_4 + 2\text{KCl}$ genannt werden. Dieselbe ist, ungleich dem Carnallit, ein sehr beständiges Salz, welches ein Verhalten zeigt, wie es die ausgeprägtesten atomistischen Verbindungen besitzen. Dasselbe würde diesen gewiss zuzuzählen sein, wenn nicht das allgemeine Verhalten der Elemente, welche sich darin vorfinden für eine andere Auffassung seiner Natur spräche. Wenn nämlich Platin nur zwei oder vier Affinitäten äussern kann, und Kalium und Chlor in dem Chlorplatin-Chlorkalium monovalent enthalten sind, muss dasselbe den Molecularverbindungen zugerechnet werden. Da Chlor aber sehr wahrscheinlich mit einer grösseren Valenz wirksam sein kann, und vielleicht auch Platin mehr als vier Affinitäten äussern kann, so ist es möglich, dass Chlorplatin-Chlorkalium doch eine atomistische Verbindung ist.

Es ist wahrscheinlich, dass überhaupt der Zusammentritt der Verbindungen, in welchen jetzt noch für sich bestehende Molecüle anzunehmen sind, darauf beruht, dass bei gewissen Atomen in denselben solche Affinitäten wirksam werden, welche sich bis jetzt der Erkenntniss entzogen haben, und dass dieselben die Vereinigung mehrerer Molecüle zu einem Molecule vermitteln.

Wird in der Salpetersäure das Wasserstoffatom durch ein zweites Radical der Salpetersäure ersetzt, so entsteht das Anhydrid der Salpetersäure.



Wie die folgenden Formeln versinnlichen, besitzen die Anhydride

der verschiedenen Säuren eine wesentlich von einander abweichende Constitution.

$\Theta\Theta_2$	$N\Theta_2$	$S\Theta_2$	$S\Theta_3$	$Cr\Theta_3$
Kohlensäure- anhydrid	Untersalpeter- säureanhydrid	Schweflig- säureanhydrid	Schwefelsäure- anhydrid	Chromsäure- anhydrid.
$\begin{array}{c} N\Theta \\ \backslash \\ \Theta \end{array} \left\{ \begin{array}{c} \Theta \\ / \\ N\Theta \end{array} \right.$	$\begin{array}{c} N\Theta_2 \\ \backslash \\ \Theta \end{array} \left\{ \begin{array}{c} \Theta \\ / \\ N\Theta_2 \end{array} \right.$	$\begin{array}{c} Cl\Theta \\ \backslash \\ \Theta \end{array} \left\{ \begin{array}{c} \Theta \\ / \\ Cl\Theta \end{array} \right.$	$\begin{array}{c} Cl\Theta_2 \\ \backslash \\ \Theta \end{array} \left\{ \begin{array}{c} \Theta \\ / \\ Cl\Theta_2 \end{array} \right.$	$\begin{array}{c} P\Theta_2 \\ \backslash \\ \Theta \end{array} \left\{ \begin{array}{c} \Theta \\ / \\ P\Theta_2 \end{array} \right.$
Salpetrigsäure- anhydrid	Salpetersäure- anhydrid	Chlorigsäure- anhydrid	Chlorsäure- anhydrid	Phosphorsäure- anhydrid.

Die Ursache hiervon ist, dass, wenn der Binder der Anhydride eine paare Anzahl von Affinitäten äussern kann, ein Atom desselben mit Sauerstoff ein Molecul des Anhydrids bindet, wohingegen zwei Radicale durch die Vermittlung von extraradicalem Sauerstoff, zu Bildung eines Moleculs des Anhydrids zusammentreten müssen, wenn der Binder der Radicale, wie Stickstoff, Chlor und Phosphor, in den zuletzt genannten Verbindungen eine unpaare Anzahl von Affinitäten äussert.

In Folge derselben Ursache kennt man ebenfalls basische Oxyde, welche im Molecule ein Atom oder zwei Atome Metall enthalten, z. B.

$\Theta a\Theta$	$Zn\Theta$	$Pb\Theta$
Calciumoxyd	Zinkoxyd	Bleioxyd
$K_2\Theta$	$Na_2\Theta$	$Ag_2\Theta$
Kaliumoxyd	Natriumoxyd	Silberoxyd.

Die Anhydride der Säuren bilden bei dem Zusammentritt mit Wasser Säuren oder mit basischen Oxyden Salze. Hierbei findet Umlagerung der Atome statt. Ein Atom Sauerstoff der Anhydride erleidet Verschiebung wodurch Affinitäten frei werden, und werden dieselben bei dem Uebergange in Säuren oder Salze gesättigt. Mit Wasser liefern die Anhydride, welche im Molecule zwei Radicale enthalten, zwei Molecule einbasischer Säure, während diejenigen Anhydride deren Binder eine paare Anzahl von Affinitäten, äussern ein Molecul polyvalenter Säure bilden.

Man hat:

$N\Theta_2-\Theta-\Theta_2N$	+	$H_2\Theta$	=	$2N\Theta_2-\Theta H$
Salpetersäureanhydrid				Salpetersäure
$P\Theta_2-\Theta-\Theta_2P$	+	$H_2\Theta$	=	$2P\Theta_2-\Theta H$
Phosphorsäureanhydrid				Metaphosphorsäure
$S\Theta_3$	+	$H_2\Theta$	=	$S\Theta_2(\Theta H)_2$
Schwefelsäureanhydrid				Schwefelsäure

Einige basische Oxyde erleiden mit Wasser analoge Umsetzungen, wie z. B. Kaliumoxyd und Calciumoxyd.

$K_2\Theta$	+	$H_2\Theta$	=	$2K\Theta H$
Kaliumoxyd				Kaliumhydroxyd
$\Theta a\Theta$	+	$H_2\Theta$	=	$\Theta a(\Theta H)_2$
Calciumoxyd				Calciumhydroxyd

Durch die Anwendung der vereinfachten Typen, welche diejenige der zusammengesetzten Radicale voraussetzt, lassen sich sehr viele Beziehungen klarer darlegen, als durch Formeln, welche die ganze Anordnung der Atome einer Verbindung bildlich geben.

Die bildliche Darstellung der Verbindungen kann, wie sich von selbst versteht, nicht zeigen, wie die Atome im Raume geordnet sind, sie kann und soll nur angeben, wie man sich den Zusammenhang der verschiedenen Atome vorzustellen hat. Sie kann die Structur der Verbindungen vollständig, in allen Theilen, darzulegen suchen oder sich darauf beschränken, gewisse Theile derselben hervorzuheben.

Solange eine bestimmte Verbindung eben diese Verbindung nach der Zusammensetzung und den Eigenschaften ist, besitzen die Atome derselben eine constante Anordnung. Je nach der Art, wie die Verbindung bei den verschiedenen Angriffen, welchen sie ausgesetzt wird, zerfällt, lassen sich verschiedene Radicale in derselben annehmen, und sie lässt sich in Folge dessen auch auf verschiedene vereinfachte Typen beziehen.

So lassen sich Wasser, Ammoniak und Sumpfgas auf Wasserstoff als Type beziehen, indem ein Atom Wasserstoff der Type durch den Rest des Wassers, des Ammoniaks oder Sumpfgases ersetzt gedacht wird.

H-H	(H Θ)-H	(NH ₂)-H	(Θ H ₃)-H
Wasserstoff	Wasser	Ammoniak	Sumpfgas

Sumpfgas lässt sich im Sinne dieser Auffassung ebenfalls auf vier Atome Wasserstoff als Type beziehen, indem angenommen werden kann, dasselbe bestehe aus dem Reste Θ H₂ und zwei weiteren Atomen Wasserstoff, welche durch die zwei freien Affinitäten des Kohlenstoffs im Radicale gebunden seien. Weiter lässt sich dasselbe auf sechs Atome Wasserstoff als Type beziehen, nämlich bei der Annahme, dass es aus dem trivalenten Reste Θ H und aus drei Atomen extraradicalem Wasserstoff bestehe.

Da die Verbindungen des Kohlenstoffs besonders zahlreich sind, so ist ganz vorzüglich für dieselben der Gebrauch der Radicale und der vereinfachten Typen von grossem Nutzen.

Gewisse Radicale sind im freien Zustande bekannt; so z. B. Kohlenoxyd, das Radical der Kohlensäure, dasselbe lässt sich mit einem Atom Sauerstoff zu dem Anhydrid der Kohlensäure, oder mit zwei Atomen Chlor, zu dem Chlorür derselben, Phosgengas verbinden.

Das Anhydrid der schwefligen Säure ist in derselben Weise das freie Radical der Schwefelsäure, mit Chlor bildet es Chlorsulphuryl, mit Sauerstoff das Anhydrid der Schwefelsäure.

Diesen freien Radicalen von Säuren lassen sich Aethylen und Acetylen als freie Radicale basischer Natur an die Seite stellen. Aethylen Θ_2 H₄ enthält ein Atom bivalenten Kohlenstoff, dasselbe ist daher ein bivalentes Radical, Acetylen Θ_2 H₂ enthält zwei Atome bivalenten Kohlenstoff, und es ist aus diesem Grunde ein quadrivalentes Radical. Mit Brom

zusammengebracht, bindet dasselbe zuerst zwei Atome dieses Elementes, indem sich ein Atom des bivalenten Kohlenstoffs in die quadrivalente Form verwandelt, dann bindet das bivalentgewordene Radical nochmals zwei Atome Brom, und nun bringt jedes Atom Kohlenstoff in der Verbindung vier Affinitäten zur Geltung.

Ammoniak, Phosphorwasserstoff und die denselben analogen Körper sind ebenfalls als freie Radicale zu bezeichnen.

Die freien Radicale sind nicht ganz gesättigte Verbindungen solcher Elemente, welche ihre Affinitäten in verschiedenen Proportionen äussern können. Sie entspringen dem Gesetze der multiplen Proportionen und folgen der stufenweise Zunahme der Affinität, wie sie den in der betreffenden Substanz vorhandenen nicht gesättigten Elementen eigenthümlich ist.

Die meisten Radicale, welche in den Verbindungen angenommen werden, sind nicht isolirbar, sie entsprechen nicht einer Stufe der Sättigung, welche im freien Zustande bestehen kann. Sie werden in den Verbindungen nur angenommen, weil sie durch wechselseitige Zersetzung in andere Verbindungen übergeführt werden können, und weil sich, durch die Annahme von Radicalen, eine bessere Uebersicht über die complicirteren Körper gewinnen lässt.

Die zusammengesetzten Radicale, welche am frühesten angenommen worden sind, Cyan, Ammonium, Aethyl und Benzoyl, können sämmtlich nicht im freien Zustande bestehen, sie sind aber die nicht wechselnden Bestandtheile grosser Reihen von Verbindungen. Cyan und Ammonium zeigen zudem in vielen ihrer Verbindungen eine solche Aehnlichkeit mit den einfachen Radicalen Chlor und Kalium, dass sie als zusammengesetzte Stellvertreter derselben angesehen werden müssen.

Jetzt, nachdem das Vorkommen von Verbindungen complicirterer Art besprochen worden ist, erscheint es angemessen, noch einiges über die allotropischen Modificationen der Elemente zu bemerken.

Wird Sauerstoff durch geräuschlose electrische Entladung ozonisirt, so tritt eine Volumveränderung ein. Beim Erhitzen des Ozon enthaltenen Gases auf 250—300° erlangt dasselbe, unter Zerstörung des Ozons, das ursprüngliche Volum wieder. Wird das ozonhaltige Gas mit Quecksilber oder Jodkaliumlösung zusammengebracht, so tritt eine Zerstörung des Ozons ein, ohne dass dabei aber eine Volumveränderung sich zeigt. Quecksilber wird hierbei oxydirt, und aus dem Jodkalium wird Jod ausgeschieden, und zwar soviel als der Abnahme des Volums des Sauerstoffs bei der Ozonisirung äquivalent ist. Hiernach besteht das Molecul des Ozons aus mehr als zwei Atomen Sauerstoff und ist nur ein Theil des Sauerstoffs in demselben in den erregten Zustand übergeführt, in welchem er Jodkalium zersetzt. Der andere Theil wird, wenn jener absorbirt wird,

aus der Verbindung abgeschieden. Der ausgeschiedene nicht active Sauerstoff erfüllt denselben Raum, welcher vor der Zersetzung durch Ozon eingenommen war.

Die einfachste Erklärung für diese Thatsachen ist die, dass Ozon aus drei Atomen Sauerstoff in zwei Volumen, einem Molecule, bestehe, und dass ein Atom desselben erregt sei. Wenn dasselbe absorbirt worden ist, so erfüllt der Rest ($= 2$ Atome gewöhnlicher Sauerstoff) noch denselben Raum, welchen das Ozon eingenommen hatte.

Nach Schönbein's Vorgange wird die chemische Erregtheit des Ozons auf einen electrischen Zustand desselben geschrieben.

Die Betrachtungen, welche bei der Besprechung des Wasserstoff- und Bariumhyperoxydes angestellt worden sind, führen zu der Idee, der erregte Sauerstoff des Ozons sei ebenfalls quadrivalenter Sauerstoff. Als- dann würde die Constitution des Ozons durch die Formel $\ddot{\text{O}}=\overset{+}{\text{O}}-\ddot{\text{O}}$ auszu- zudrückt sein.

Bei den Elementen Schwefel und Phosphor findet sich die Fähigkeit, eine wechselnde Anzahl von Affinitäten äussern zu können, in sehr ausgeprägter Weise, und es wäre möglich, dass die allotropischen Modificationen dieser Elemente darin begründet wären, dass in denselben die Atome mit einer verschiedenen Valenz thätig wären, und die Molecule aus einer verschiedenen Anzahl von Atomen gebildet würden. Dass im Schwefeldampfe das Molecule aus zwei Atomen und im Phosphordampfe dasselbe aus vier Atomen besteht, hat sich, wie früher mitgetheilt worden ist, ergeben. Aus wie vielen Atomen aber die Molecule der Elemente im festen Zustande bestehen, ist sowohl für die gewöhnlichen als auch für die allotropischen Modificationen unbekannt.

Beweise für die Annahme, dass die verschiedenen Modificationen des Schwefels und Phosphors eine abweichende Zahl von Atomen im Molecule enthielten, und dass die Atome in denselben eine verschiedene Anzahl von Affinitäten äusserten, liegen noch nicht vor, und da keine Methode bekannt ist, nach der die Moleculargrösse der festen Elemente bestimmt werden kann, so ist nicht einzusehen, ob solche Beweise zu beschaffen sein werden. An die Thatsache, dass der Uebergang von den allotropen Modificationen in die gewöhnliche Form oft unter Entwicklung von Wärme und Licht stattfindet, möge hier erinnert werden.

Möglich ist es, dass auch die polymorphen Zustände vieler zusammengesetzter, nicht flüchtiger Stoffe darauf beruhen, dass die einfache oder mehrfache Anzahl von Atomen derselben Elemente ein Molecule bilden, oder dass dieselbe Anzahl von Atomen in verschiedener Weise in den Moleculen gelagert ist.

Die organische Chemie kennt eine sehr grosse Anzahl von Körpern, welche genau dieselbe procentische Zusammensetzung besitzen, oft auch dieselbe Moleculargrösse haben und doch ganz verschiedene Eigenschaf-

ten zeigen. Bei diesen polymeren und isomeren Körpern ist in vielen Fällen in der verschiedenen rationellen Constiution der Grund hierfür gefunden worden.

In dem folgenden Abschnitte sollen diese Verhältnisse weiter besprochen werden.

Ueber die Constitution der Verbindungen des Kohlenstoffs.

Bei einer früheren Gelegenheit ist zwar schon dargelegt worden, auf welche Weise die complicirteren Verbindungen des Kohlenstoffs aus den einfacheren entstehen, da aber in dem Folgenden die Constitution und das allgemeine Verhalten der Verbindungen dieses Elementes näher besprochen werden sollen, so erscheint es zweckmässig kurz nochmals zu erwähnen, dass die zusammengesetzteren Verbindungen des Kohlenstoffs aus den einfachsten entstehen, wenn ein Theil der Affinitäten verschiedener Atome dieses Elementes sich gegenseitig sättigt.

Sumpfgas oder Methylwasserstoff unterscheidet sich der Zusammensetzung nach von Methylmethyl oder Aethylwasserstoff durch einen Mindergehalt von CH_2 , und es bilden diese beiden Verbindungen die Anfangsglieder grosser Reihen von Kohlenwasserstoffen, deren Glieder durch dieselbe Differenz von CH_2 , von Stufe zu Stufe, in ihrer Zusammensetzung von einander abweichen.

Man bezeichnet diese Kohlenwasserstoffe und überhaupt analoge Verbindungen, welche sich durch die Differenz CH_2 in der Zusammensetzung unterscheiden, als homologe Körper.

Die homologen Kohlenwasserstoffe, welche sich an Sumpfgas und Aethylwasserstoff anschliessen, besitzen die allgemeine Formel:

$$\text{C}_n\text{H}_{2n} + 2.$$

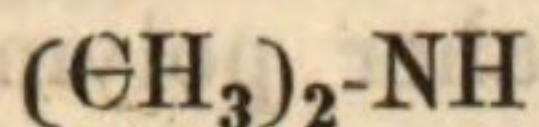
Man hat:

Methylwasserstoff	CH_4
Aethylwasserstoff	C_2H_6
Propylwasserstoff	C_3H_8
Butylwasserstoff	C_4H_{10}
Amylwasserstoff	C_5H_{12}
Caproylwasserstoff	C_6H_{14}
Oenanthylwasserstoff	C_7H_{16}

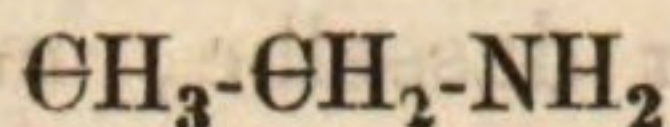
und andere.

Methylmethyl lässt sich als Sumpfgas ansehen, in welchem ein Atom Wasserstoff durch Methyl substituirt ist, ganz wie sich Methylamin als Ammoniak ansehen lässt, in welchem ebenfalls ein Atom Wasserstoff durch dasselbe Radical substituirt ist. Wird in dem Methylamin nochmals ein Atom Wasserstoff durch Methyl ersetzt, so entsteht Dimethylamin, ein Körper, welcher gleich zusammengesetzt ist mit Aethylamin.

Man hat:



Dimethylamin

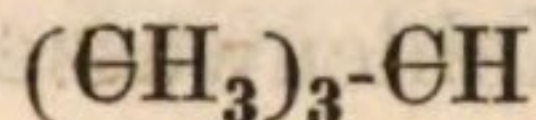
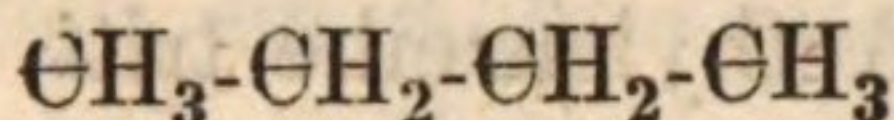


Aethylamin

Die erstere Verbindung besteht aus zweimal Methyl CH_3 und aus Imid NH , während die andere aus Methyl CH_3 , Methylen CH_2 und Amid NH_2 besteht.

In ähnlicher Weise wie diese beiden isomeren Ammoniake sich durch die Art, wie die Atome in denselben gebunden sind, von einander unterscheiden, können sich ebenfalls isomere Kohlenwasserstoffe von einander unterscheiden.

Die ersten Glieder der homologen Reihe des Sumpfgases können höchst wahrscheinlich nur in einer Form auftreten, aber die höheren Glieder sind in isomeren Arten, je nach der Bindung der Kohlenstoffatome in denselben möglich, und die Zahl der möglichen Fälle nimmt mit dem Gehalte an Kohlenstoff zu. Die folgenden Formeln für Butylwasserstoff und für eine isomere Verbindung zeigen, in welcher Art diese Isomerie begründet sein kann.

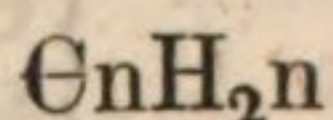


Die erste Formel ist diejenige, welche dem Butylwasserstoff zukommt, welcher als der normale bezeichnet werden kann, sie besteht aus zweimal Methyl, CH_3 , und zweimal Methylen, CH_2 . Jeder höhere Kohlenwasserstoff der normalen homologen Reihe enthält einmal den Rest CH_2 mehr als der nächst niedrige.

Eine Verbindung, welche mit dem normalen Butylwasserstoff isomer wäre, könnte aus dreimal Methyl und aus der Gruppe CH bestehen, und es wird später gezeigt werden, dass in der That einzelne Körper bekannt sind, deren Isomerie auf ähnlicher Verschiedenheit in der Bindung der Kohlenstoffatome in denselben beruht.

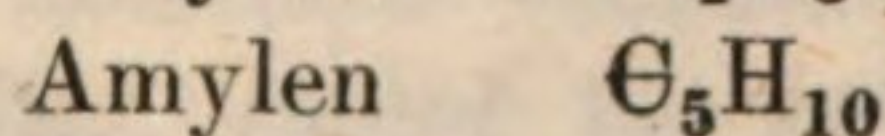
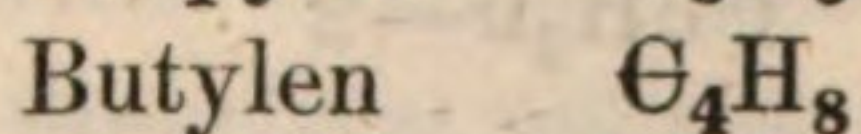
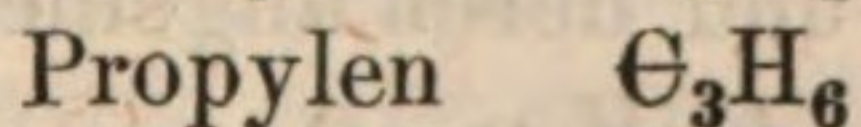
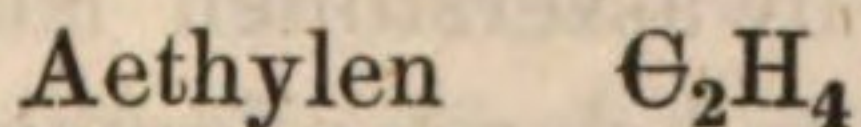
Durch gewisse Reactionen können den normalen Kohlenwasserstoffen der Reihe des Sumpfgases eine paare Anzahl 2, 4, 6 u. s. w. Atome Wasserstoff entzogen werden, indem 1, 2, 3 oder mehrere Atome des quadrivalenten Kohlenstoffs in die bivalente Form übergeführt werden.

Es entstehen durch den Austritt von H_2 aus diesen Körpern Kohlenwasserstoffe von der allgemeinen Formel:



Die einfachste Verbindung dieser homologen Reihe, Methylen CH_2 , ist im isolirten Zustande noch nicht bekannt, aber von der zweiten Verbindung an, sind eine grössere Zahl der hierher gehörenden Kohlenwasserstoffe dargestellt worden.

Man hat:



und andere.

In diesen Verbindungen ist das Verhältniss von Kohlenstoff zu Wasserstoff immer dasselbe, man nennt dieselben daher polymere Körper.

Sie enthalten ein Atom bivalenten Kohlenstoff und sie verbinden sich direct mit anderen Körpern zu gesättigten Verbindungen, wobei immer die beiden latenten Affinitäten zusammen thätig werden und nicht etwa bisweilen nur eine derselben.

Unter gewissen Verhältnissen, so beim Mischen mit concentrirter Schwefelsäure oder beim Erhitzen mit Chlorzink, vereinigen sich mehrere Molecule dieser Kohlenwasserstoffe zu einem Molecule. Auf diese Art entstehen z. B. aus Amylen, C_5H_{10} die Kohlenwasserstoffe:

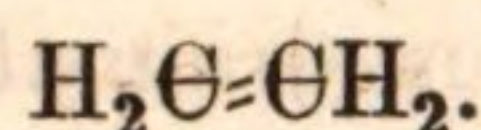
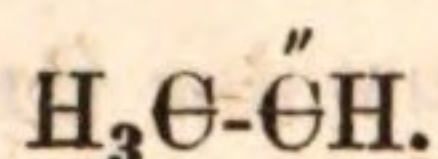
Diamylen $C_{10}H_{20}$

Triamylen $C_{15}H_{30}$

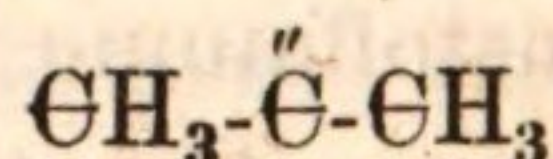
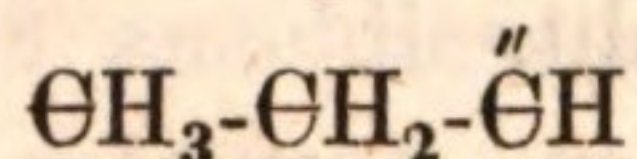
Tetraamylen $C_{20}H_{40}$ und andere.

Auch diese polymeren Körper enthalten je ein Atom bivalenten Kohlenstoff, indem sie sich direct mit zwei Atomen Brom verbinden. Bei der Bildung derselben aus Amylen sind also eine gewisse Anzahl freier Affinitäten consumirt worden.

Bei den Kohlenwasserstoffen der Aethylenreihe tritt die Möglichkeit, in isomeren Formen auftreten zu können, schon bei dem Aethylen ein, und zwar wenn in dem einen Falle die beiden Kohlenstoffatome einfach gebunden in demselben enthalten sind, und ein Atom Kohlenstoff bivalent ist, während in dem anderen Falle beide Atome quadrivalent und dann doppelt gebunden in der Verbindung enthalten sind. Die folgenden Formeln geben diesen Verschiedenheiten bildlichen Ausdruck.

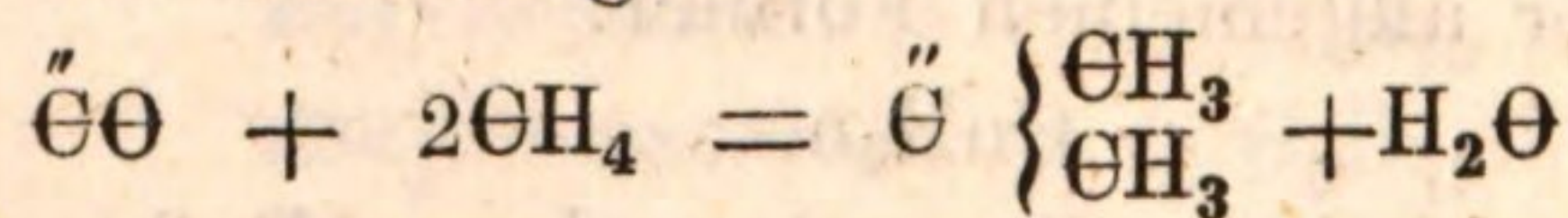


Propylen kann, als nicht gesättigter Kohlenstoff, in zwei Formen auftreten, wie die folgenden Formeln darthuen.



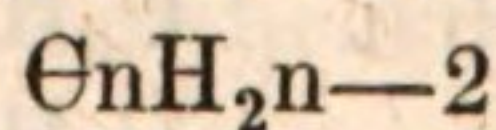
In dem einen Falle sind die Reste CH_3 und CH durch CH_2 und in dem anderen Falle sind zweimal CH_3 durch ein Atom bivalenten Kohlenstoff zusammengehalten.

Propylengas der letzteren Formel bildet sich aus Kohlenoxyd und Sumpfgas nach der Gleichung:



Den Kohlenwasserstoffen der Aethylenreihe kann ebenfalls Wasserstoff entzogen werden und zwar wiederum eine paare Anzahl von Atomen.

Aus Aethylen, C_2H_4 , entsteht Acetylen C_2H_2 , welches das Anfangsglied einer Reihe von Kohlenwasserstoffen ist, welche zwei Atome bivalenten Kohlenstoff enthalten, und deren allgemeine Formel die folgende ist.



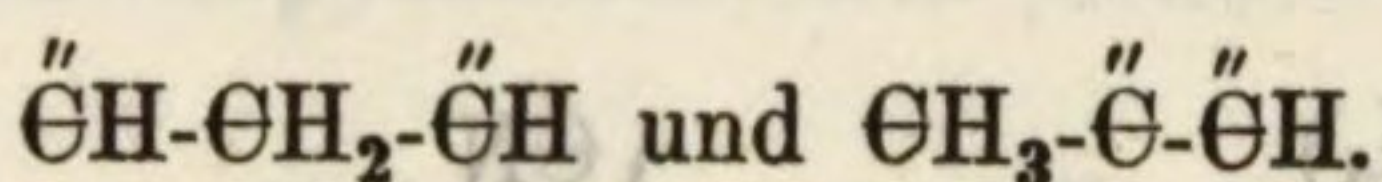
Man hat:

Acetylen	$\Theta_2\text{H}_2$
Allylen	$\Theta_3\text{H}_4$
Crotonylen	$\Theta_4\text{H}_6$
Valerylen	$\Theta_5\text{H}_8$

und andere.

Diese Kohlenwasserstoffe verbinden sich durch zweimal zwei Affinitäten mit anderen Körpern, sie sind also freie bi- und quadrivalente Radicale.

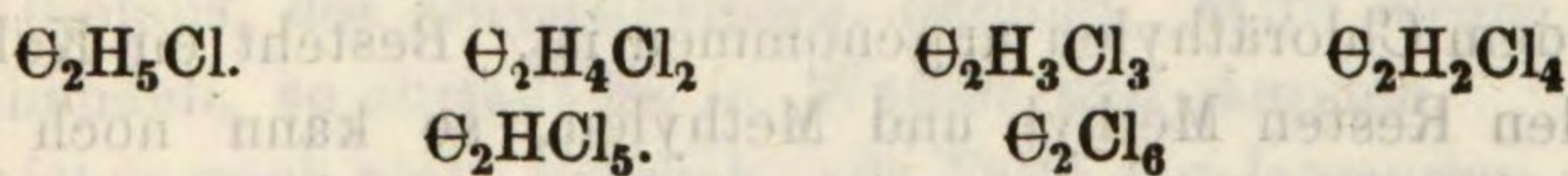
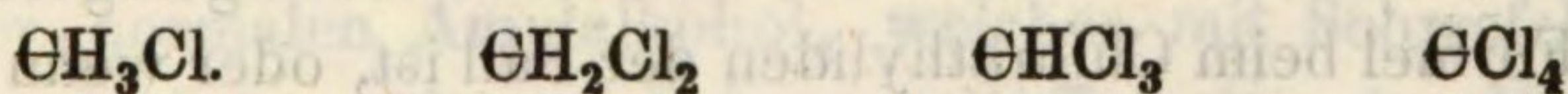
Dem Acetylen kommt bei der Annahme einfacher Bindung der Kohlenstoffatome die Formel $\text{H}\Theta\text{-}\Theta\text{H}$ zu, und schon Allylen ist bei derselben Annahme in zwei isomeren Formen möglich, wie die folgenden Formeln zeigen.



Es ist dasselbe in der That in verschiedenen Formen bekannt.

In analoger Weise, wie Acetylen aus Aethylen erhalten wird, lässt sich aus Valerylen ein Kohlenwasserstoff $\Theta_5\text{H}_8$ Valyl darstellen, welcher drei Atome bivalenten Kohlenstoff enthält.

Durch Substitution kann in vielen Kohlenwasserstoffen ein Theil bis aller Wasserstoff durch andere Elemente ersetzt werden. So entstehen aus Sumpfgas ΘH_4 und aus Aethylwasserstoff $\Theta_2\text{H}_6$ bei der Einwirkung von Chlor die folgenden Verbindungen.



Diese substituirten Kohlenwasserstoffe werden, so lange sie noch einen Rest des Wasserstoffs enthalten, als Aether bezeichnet. Brom und Jod bilden den Chloräthern entsprechende Verbindungen.

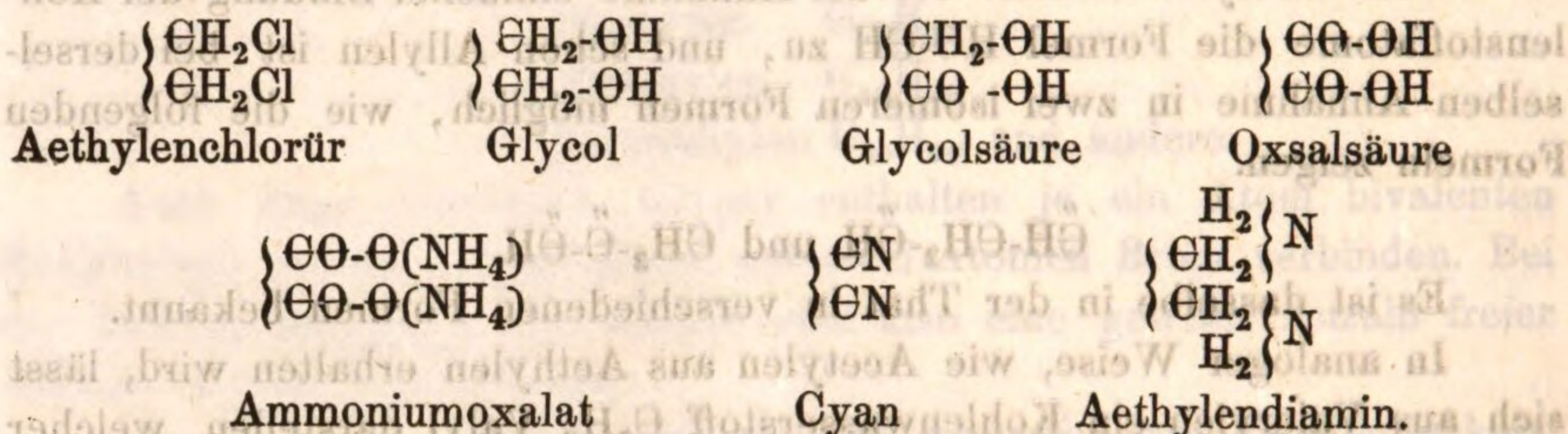
Auf anderen Wegen, z. B. durch Vereinigung von nicht gesättigten Kohlenwasserstoffen mit Chlor, Brom und Jod, entstehen öfters Verbindungen von gleicher Zusammensetzung mit diesen Substitutionsproducten. Man kennt z. B. zwei Verbindungen, welche die Zusammensetzung $\Theta_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ besitzen, die eine derselben, Chloräthylen, entsteht, wenn Aethylengas und Chlor sich verbinden; die andere, Chloräthyliden, wenn Aldehyd mit Phosphorchlorid behandelt wird, oder wenn Chlor auf Chloräthyl einwirkt, und ein Atom Wasserstoff desselben substituiert.

Chloräthylen, $\Theta_2\text{H}_4\text{Cl}_2$, siedet bei 85° , während Chloräthyliden, $\Theta_2\text{H}_4\text{Cl}_2$, bei $58,7^\circ$ siedet.

Diese isomeren Verbindungen verhalten sich chemisch sehr verschieden. Beide sind gesättigte Verbindungen des Kohlenstoffs, sie enthalten dieselben Bestandtheile in verschiedener Anordnung.

Die Constitution des Aethylens wird durch die Formel, $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}$ ausgedrückt. Es ist wahrscheinlich, dass bei der Einwirkung von Chlor auf dasselbe Substitution und Anlagerung gleichzeitig eintreten, und dass dem Chloräthylen die Formel $\text{ClH}_2\text{C}-\text{CH}_2\text{Cl}$ zukommt. Mit Hülfe dieser Formel erklärt sich nämlich das Entstehen einer grossen Reihe von Substanzen, welche aus dem Chloräthylen erhalten werden können.

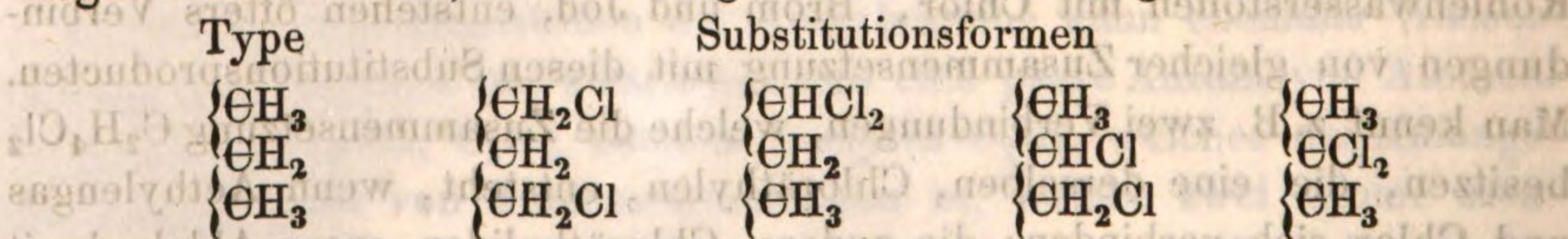
Man hat:



Diese ganze Reihe von Umwandlungsproducten, welche in der angegebenen Folge aus dem Aethylen erhalten werden können, führt zu der mitgetheilten Formel für Aethylenchlorür.

Die Constitution des Aethylidenchlorürs wird wahrscheinlich durch die Formel $\text{H}_3\text{C}-\text{CHCl}_2$ ausgedrückt.

Es ist augenscheinlich, dass Substitutionsproducte von gleicher Zusammensetzung verschieden sein müssen, wenn z. B. zwei Atome Chlor in einer Verbindung, welche zwei Atome Kohlenstoff oder mehrere enthält, an ein und demselben Atome dieses Elementes angelagert sind, wie es nach obiger Formel beim Chloräthyliden der Fall ist, oder wenn dieselbe Anzahl Chloratome getheilt, an zwei Atome Kohlenstoff gebunden sind, wie dieses bei dem Chloräthylen angenommen ist. Besteht ein Kohlenwasserstoff aus den Resten Methyl und Methylen, so kann noch weiter eine Verschiedenheit des Productes dadurch bedingt sein, dass bei der Substitution zweier Chloratome für Wasserstoff in denselben diese an Methylen- oder Methylkohlenstoff treten. Hiernach sind z. B. für Körper von der Zusammensetzung des Chlorpropylens schon vier Formen als möglich anzunehmen, wie die folgenden Formeln zeigen.

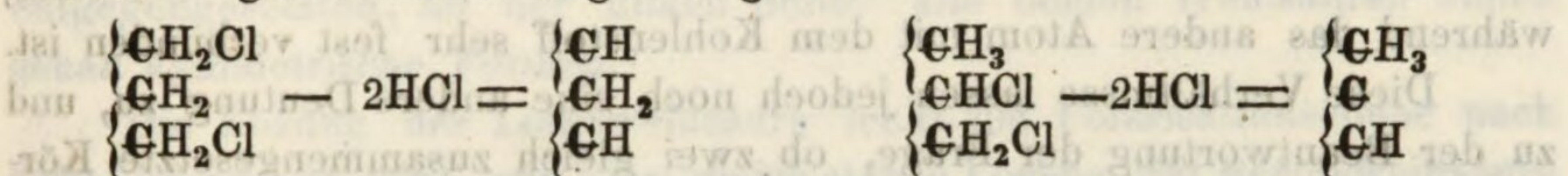


Mehreren der Haloidäther kann eine paare Anzahl von Atomen entzogen werden, wodurch ungesättigte Verbindungen entstehen.

Wird z. B. Bromäthylen mit Kalilauge behandelt, so trennt sich ein Molecul Bromwasserstoffsäure ab, und es entsteht Bromvinyl $\text{C}_2\text{H}_3\text{Br}$,

und auch diesem lässt sich nochmals ein Molecul Bromwasserstoffsäure entziehen, wodurch Acetylen entsteht. Bromvinyl lässt sich mit zwei Atomen Brom zu einer gesättigten Verbindung verbinden. Acetylen bildet mit zwei Atomen dieses Elementes eine nicht gesättigte Verbindung, und hieraus entsteht durch die Aufnahme von noch zwei Atomen eine gesättigte Verbindung.

Aus isomeren Haloidäthern müssen, wenn denselben Haloidwasserstoff entzogen wird, isomere ungesättigte Kohlenwasserstoffe entstehen wie die folgenden Gleichungen zeigen.



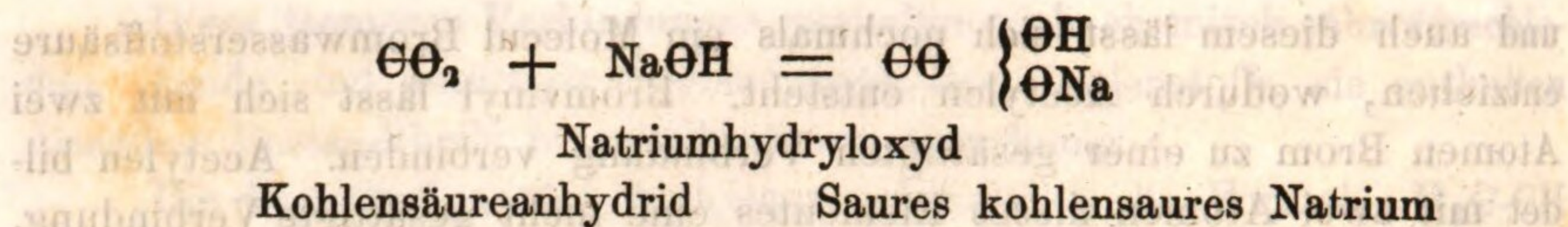
Aus zwei isomeren Propylenchlorüren können hiernach zwei isomere Allylene hervorgehen.

Die nicht gesättigten Kohlenwasserstoffe vereinigen sich mit Säuren zu Producten, welche in gewissen Fällen identisch, in anderen aber nicht identisch sind mit gleich zusammengesetzten Körpern, welche auf anderen Wegen erhalten werden können. Aethylengas, C_2H_4 , (aus Alkohol) lässt sich mit Schwefelsäure zu Aethylschwefelsäure verbinden, und hieraus lässt sich normaler Aethylalkohol gewinnen, wohingegen Propylen, C_3H_6 , (aus Glycerin) einen nicht normalen Alkohol liefert, welcher bei der Oxydation in Aceton übergeht. Amylen, C_5H_{10} , (aus Amylalkohol) verbindet sich mit Jodwasserstoffsäure zu Jodwasserstoffamylen, $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{HJ}$, dasselbe siedet bei 130° , während Jodamyl, $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{J}$, aus Amylalkohol durch die Einwirkung von Jodwasserstoff erhalten, bei 146° siedet. Das chemische Verhalten der beiden isomeren Körper ist gänzlich verschieden. Jodamyl liefert wieder normalen Amylalkohol, welcher mit Schwefelsäure Amylschwefelsäure bildet, während Jodwasserstoffamylen das Entstehen eines isomeren Alkohols, des Amylenhydrats, bedingt. Wird dieses mit Schwefelsäure behandelt, so zerfällt es in Wasser und Amylen.

Zwar ist es noch nicht möglich, alle Fälle von Isomerien zu erklären, jedoch ergiebt sich, dass viele derselben leicht zu begreifen sind, und da dieselben ganz besonders dazu geeignet sind, Einsicht in die Gesetze, nach welchen sich die Kohlenstoffverbindungen aufbauen und umwandeln, zu geben, so verdienen dieselben eine vorzügliche Beachtung.

Die Verhältnisse, welche in dem Folgenden dargelegt werden sollen, drängen zu der Frage, ob zwei gleich zusammengesetzte Körper verschiedene Eigenschaften haben können, wenn gewisse Atome durch eine oder die andere Affinität eines Binders gefesselt sind.

Die Sauerstoffverbindungen des Kohlenstoffs zeigen nämlich, dass zwei Affinitäten dieses Elementes stärker sind, als die beiden anderen. In dem Anhydrid der Kohlensäure ist das eine Atom Sauerstoff sehr beweglich vorhanden, dasselbe erleidet leicht Verschiebung, z. B. wenn sich kohlen-saures Salz bildet.



Zwei Affinitäten des Kohlenstoffs sind in den kohlensauren Salzen durch verschiedene Sauerstoffatome gesättigt, und es hat daher bei der Verbindung des Anhydrids der Kohlensäure mit dem Natronhydrat eine Verschiebung des einen Atomes Sauerstoff in dem Anhydrid stattgefunden.

Der Kohlensäure lässt sich ein Atom Sauerstoff leicht entziehen, während das andere Atom mit dem Kohlenstoff sehr fest verbunden ist.

Diese Verhältnisse lassen jedoch noch eine andere Deutung zu, und zu der Beantwortung der Frage, ob zwei gleich zusammengesetzte Körper verschiedene Eigenschaften haben, wenn z. B. Chlor in substituirten Kohlenwasserstoffen vermittelt der einen oder der anderen Affinität an Kohlenstoff gebunden ist, fehlt es noch an Beobachtungen.

Eigenthümliche Verhältnisse, welche zu der Vorstellung führen, dass Molecule, welche in gleicher Weise, aber symmetrisch aufgebaut seien, gewisse Verschiedenheiten zeigen könnten, lassen mehrere isomere Weinsäuren erkennen. Die Zusammensetzung derselben wird durch die Formel $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ ausgedrückt, und man kennt fünf bis sieben Säuren, denen dieselbe Formel zukommt. Sie stehen in naher Beziehung zu einander, und sind sich in ihrem chemischen Verhalten sehr ähnlich, während sie in ihren physikalischen Eigenschaften grosse Verschiedenheiten zeigen.

Die bekanntesten dieser Säuren sind:

- 1) die gewöhnliche Weinsäure (Rechtsweinsäure)
- 2) die Traubensäure,
- 3) die Linksweinsäure.

Die Rechtsweinsäure bildet wasserfreie Krystalle des rhombischen Systems, an welchen häufig hemiëdrische Flächen vorkommen. Auch die Salze derselben zeigen oft hemiëdrische Flächen, und zwar an der rechten Seite. Die Lösung dieser Weinsäure dreht die Polarisationsebene nach rechts. Beim Erwärmen werden die Krystalle derselben electrisch und findet sich dann an der rechten Seite — Electricität, während sich + Electricität an der linken Seite findet. Beim Abkühlen vertheilt sich die Electricität in umgekehrter Weise.

Wird weinsaures Cinchonin 5 bis 6 Stunden lang auf 170° erhitzt, so geht das Cinchonin unter Verlust von Wasser in Cinchonicin und ein Theil der Weinsäure in Traubensäure über. Diese Säure krystallisirt in wasserhaltigen triklinometrischen Krystallen. Sie ist optisch unwirksam und ist weniger leicht löslich in Wasser als die Weinsäure. Wird Traubensäure zur Hälfte mit Natron und zur Hälfte mit Ammoniak neutralisirt, und werden die Lösungen gemischt, so krystallirt, beim Erkalten oder beim Verdunsten, ein Doppelsalz in schönen Krystallen. Diese Krystalle haben sämmtlich hemiëdrische Flächen, zur Hälfte an der rechten

Seite, zur anderen Hälfte an der linken Seite. Die Auflösung der nach rechts hemiëdrischen Krystalle dreht die Polarisationssebene nach rechts, das Salz ist rechtsweinsaures Natrium-Ammonium. Die Auflösung der nach links hemiëdrischen Krystalle dreht die Polarisationssebene eben so weit nach links, als die Lösung des rechtsweinsauren Salzes sie nach rechts dreht. Diese Krystalle mit hemiëdrischen Flächen an der linken Seite enthalten Linkswensäure. Dieselbe krystallisirt in denselben Formen wie die Rechtsweensäure, nur mit hemiëdrischen Flächen an der entgegengesetzten, an der linken Seite. Die beiden Weinsäuren bilden genau symmetrische Formen.

Die Lösung der Linkswensäure lenkt die Polarisationssebene nach links, gerade so weit, wie eine gleich starke Lösung der Rechtsweensäure sie nach rechts lenkt. Beim Erwärmen werden die Krystalle derselben ebenfalls electrisch, und zwar zeigt sich bei denselben die Vertheilung der Electricität umgekehrt, wie bei der Rechtsweensäure, indem sich $+$ Electricität auf der rechten Seite und $-$ Electricität auf der linken Seite findet. Beim Erkalten findet sich die $+$ Electricität an der Seite, welche die hemiëdrischen Flächen besitzt, so dass also auch bei der Linkswensäure eine umgekehrte Vertheilung der Electricität beim Erwärmen und Abkühlen eintritt.

Wird linksweinsaures Cinchonin erhitzt, so tritt Wasser aus, indem das Cinchonin in Cinchonicin übergeht, und es verwandelt sich ein Theil der Linkswensäure, wie die Rechtsweensäure unter denselben Verhältnissen in Traubensäure.

Mischt man concentrirte Lösungen der beiden Weinsäuren, so scheidet sich unter Wärmeentwicklung Traubensäure aus. Die Traubensäure zeigt grosse Verschiedenheit von den beiden Weinsäuren; letztere sind, wie es scheint, in gleicher Weise, nur in entgegengesetzter Richtung aufgebaute Molecule. Dieselben sind als physikalisch isomere Säuren bezeichnet worden. In den Moleculen der drei Säuren ist eine grosse Beweglichkeit der Atome vorhanden, indem jede in die beiden anderen Formen übergeführt werden kann.

Aehnliche Verschiedenheiten in den physikalischen Eigenschaften, wie sie sich bei den Weinsäuren in ausgeprägter Weise finden, sind ebenfalls bei anderen Verbindungen beobachtet worden.

So ist der gewöhnliche Amylalkohol eine Mischung nach veränderlichen Verhältnissen aus zwei isomeren und sich in physikalischer und chemischer Beziehung äusserst ähnlichen Körpern von denen der eine das polarisirte Licht nach links ablenkt, während der andere optisch unwirksam ist. Diese optische Verschiedenheit überträgt sich auf eine grosse Anzahl Derivate dieser Substanzen. Die gemengten amylschwefelsauren Bariumsalze erlauben die Trennung der beiden Alkohole, indem das Salz des optisch unwirksamen Amylalkohols in Wasser leichter löslich ist als die entsprechende Verbindung des wirksamen Alkohols.

optisch unwirksamen Amylalkohols in Wasser leichter löslich ist als die entsprechende Verbindung des wirksamen Alkohols

Auch Terpentinöl kommt in optisch verschiedenen Modificationen vor. Französisches Oel, von *Pinus maritima*, lenkt die Polarisationssebene nach links, während englisches Terpentinöl, von *Pinus australis*, dieselbe nach rechts ablenkt. Wird letzteres im zugeschmolzenen Glasrohr längere Zeit bis über 250° erhitzt, so dreht es das polarisirte Licht nicht mehr nach rechts, sondern nach links, jedoch weniger stark als das französische Terpentinöl.

Sehr merkwürdige Verhältnisse in Beziehung auf das Verhalten zu dem polarisirten Lichte zeigen auch die isomeren Zuckerarten, Dextrose und Levulose. Eine frisch bereitete wässrige Lösung der ersteren bewirkt nämlich nahezu eine doppelt so grosse Ablenkung des polarisirten Lichtes nach rechts als eine ältere Lösung. Die wässrige Lösung der Levulose ist links drehend und ihre spezifische Drehkraft wechselt mit der Temperatur. Dieselbe ist bei 90° nur halb so gross als bei 14° .¹⁾

Kehren wir von der Betrachtung dieser merkwürdigen, ihren Ursachen nach unaufgeklärten Verhältnissen zu der unterbrochenen Darlegung des Verhaltens der Haloidäther zurück.

Durch einfache Substitution oder doppelte Zersetzung kann vielen derselben das Halogen gänzlich oder zum Theile entzogen werden, und es treten dann die Reste der Kohlenwasserstoffe mit anderen Atomen oder den Resten anderer Verbindungen zu mannigfaltigen Producten zusammen. In solchen Fällen bestimmt die Zahl der ausgetretenen Atome die Valenz des Restes des Haloidäthers. Jodäthyl, $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$, z. B. giebt leicht das Jod ab und der Rest, C_2H_5 , tritt als monovalentes Radical in Verbindungen ein. Bromäthylen $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$ gibt ein Atom oder zwei Atome Brom ab, und es tritt dann der Rest monovalent oder bivalent in Wirksamkeit.

Lässt man Haloidäther auf Metalle einwirken, so entstehen oft,

¹⁾ Neben den oben angeführten Beispielen von isomeren Verbindungen, welche ein auffallendes Verhalten gegen polarisirtes Licht zeigen, mögen noch die folgenden Substanzen, welche in Krystallen mit nicht congruenten Hemiëdrien und mit entgegengesetztem Ablenkungsvermögen für das polarisirte Licht vorkommen, genannt werden.

Quarz findet sich in symmetrisch-hemiëdrischen Formen des hexagonalen Systems, (welche das polarisirte Licht nach den entgegengesetzten Seiten ablenken.) Dasselbe gilt für chloresaures Natrium, welches in regulären Krystallen mit entgegengesetzten hemiëdrischen Formen krystallisirt. Die Lösungen der Salze haben keine Wirkung auf polarisirtes Licht und sie liefern Krystalle beider Formen in variablen Verhältnissen.

Offenbar beruht die optische Wirkung dieser Substanzen auf der krystallinischen Aggregation und ist keine den Moleculen selbst inhärirende Eigenschaft.

neben Haloidsalzen Verbindungen von Metall und den Resten der Kohlenwasserstoffe, bisweilen bildet sich aber auch eine Verbindung von Metall, Halogen und Rest des Kohlenwasserstoffs.

Aus Jodmethyl und Quecksilber entstehen z. B. die beiden Verbindungen Quecksilbermethyljodür, $\text{CH}_3\text{-Hg-J}$ und Quecksilberbimethyl, $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$, Jodäthyl und Zink bilden neben Zinkjodür Zinkäthyl, $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$.

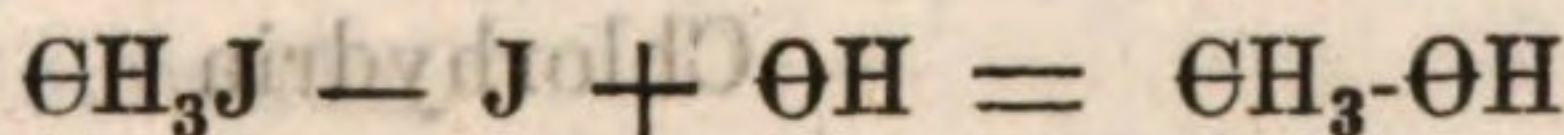
Metalle, welche ihre Affinität in verschiedenen Proportionen äußern können, bilden dem entsprechend mit den Resten der Kohlenwasserstoffe verschiedene Reihen von Verbindungen.

Zinn und Aethyl bilden z. B. Zinnäthylür, $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, Zinnäthylid $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ und da sich zwei Atome des quadrivalenten Zinnes zu einem hexavalenten Doppelatom vereinigen können, so hat man noch Distannäthylid $\text{Sn}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_6$.

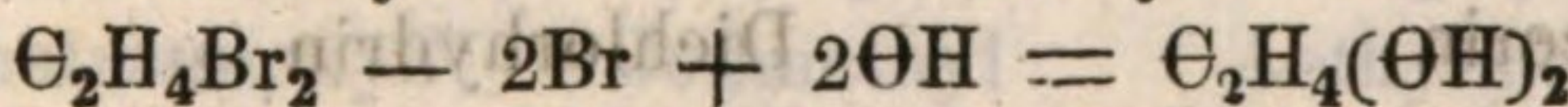
Die Verbindungen der Metalle mit Kohlenwasserstoffen sind sehr positiver Natur. Diejenigen, welche stark positive Metalle enthalten, zersetzen sich sehr leicht, z. B. Kaliumäthyl und Zinkäthyl. Ersteres ist im freien Zustande nicht bekannt, und das letztere besitzt schon so gesteigerte positive Eigenschaften, dass es sich an der Luft selbst entzündet. Die negativen Metalle bilden zwar auch stark basische Verbindungen mit den Kohlenwasserstoffen, dieselben sind aber stabiler Natur. Von denselben wird bei einer späteren Gelegenheit noch eingehender berichtet werden.

Aus den Haloidäthern entstehen Alkohole, wenn das Haloid gegen Wasserrest ausgetauscht wird, und aus den hierher gehörenden isomeren Verbindungen bisweilen isomere Alkohole, z. B. aus Jodwasserstoffamylen Amylenhydrat.

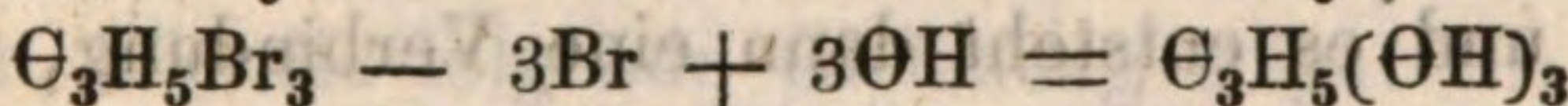
Man hat:



Jodmethyl Methylalkohol



Bromäthylen Glycol



Isotribromhydrin Glycerin.

Dieser Austausch erfolgt oft schon, wenn Haloidäther mit Natronlauge gekocht wird, in anderen Fällen vollzieht er sich aber schwieriger.

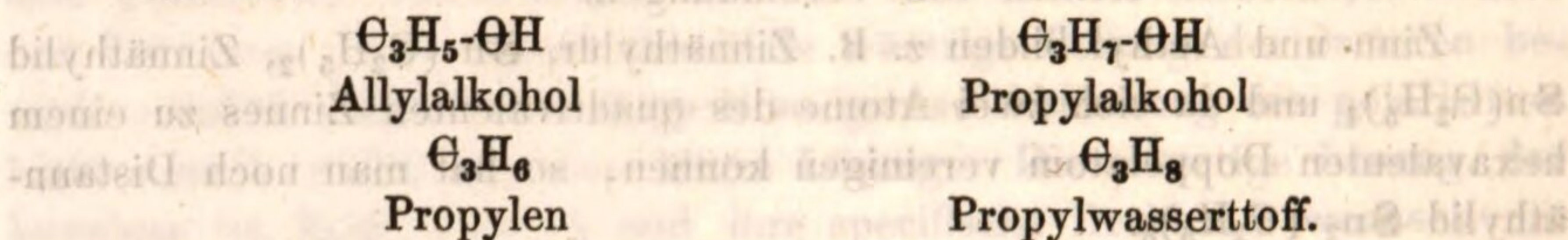
Die Alkohole lassen sich als Verbindungen von ungesättigten Kohlenwasserstoffen, zusammengesetzten Radicalen, mit Wasserrest bezeichnen, oder als Kohlenwasserstoffe, in welchen Wasserstoff durch den Rest des Wassers ersetzt ist, oder aber als Wasser, in welchem die Hälfte des Wasserstoffs durch Kohlenwasserstoff substituirt ist.

Je nach der Anzahl der durch Kohlenwasserstoff gebundenen Was-

serreste ist der Alkohol ein einfacher oder mehrfacher, er bezieht sich auf ein Molecul oder auf mehrere Molecule Wasser als Type.

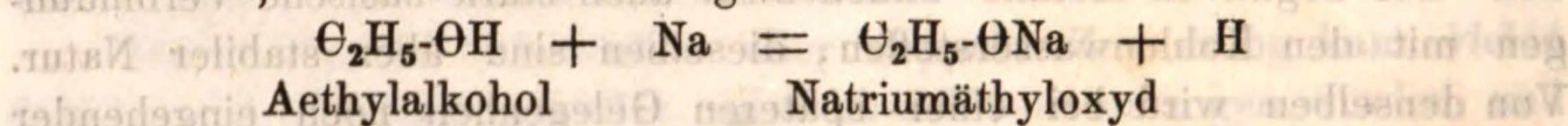
Von den Alkoholen, welche den gesättigten Kohlenwasserstoffen entsprechen, ist eine sehr grosse Anzahl bekannt, aber ungesättigte Alkohole, welche den nicht gesättigten Kohlenwasserstoffen entsprechen, kennt man nur in einzelnen Beispielen. Ein Alkohol dieser Art ist Allylalkohol, welcher zu dem Propylen in der Beziehung steht, in welcher Propylalkohol zu dem Propylwasserstoff steht.

Man hat:



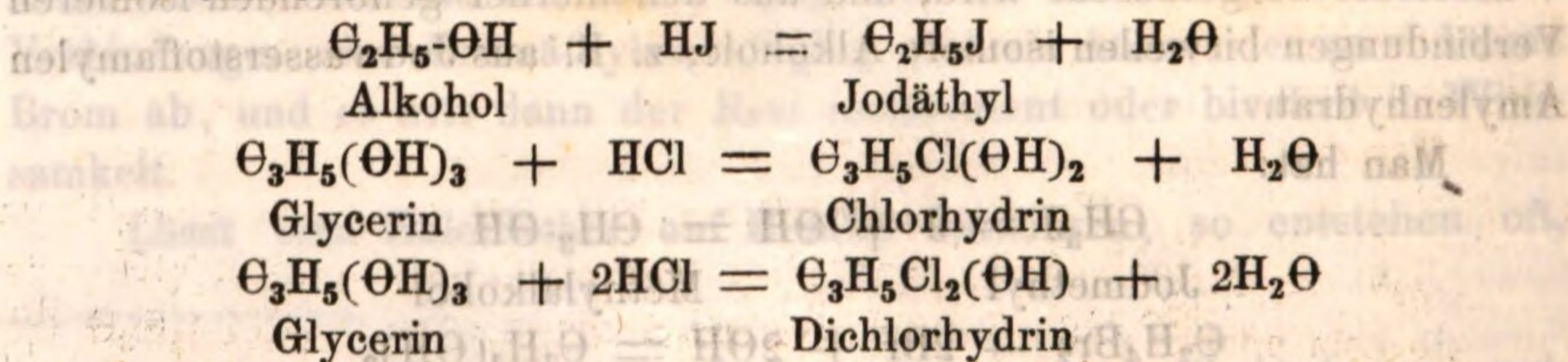
Wird Allylalkohol mit nascirendem Wasserstoff behandelt, so nimmt derselbe zwei Atome hiervon auf und geht in Propylalkohol über.

Der Wasserstoff der Alkohole, welcher durch die Vermittlung des Sauerstoffs gebunden ist, lässt sich durch einige Metalle, z. B. Natrium und Kalium, ersetzen. Die resultirenden Verbindungen, welche leicht zersetzbar sind, werden Alkoholate genannt.

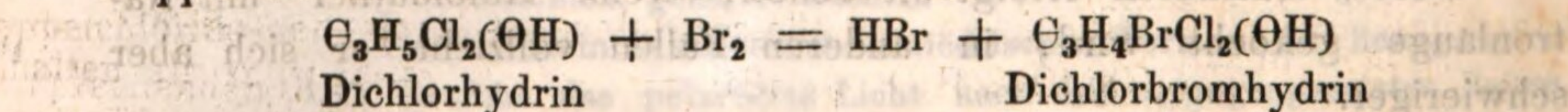


Aus den Alkoholen entstehen Haloidäther, wenn dieselben der Einwirkung von Wasserstoffverbindungen der Halogene ausgesetzt werden, und aus den mehrwerthigen Alkoholen entstehen hierbei öfters gemischte Haloidäther und Alkohole.

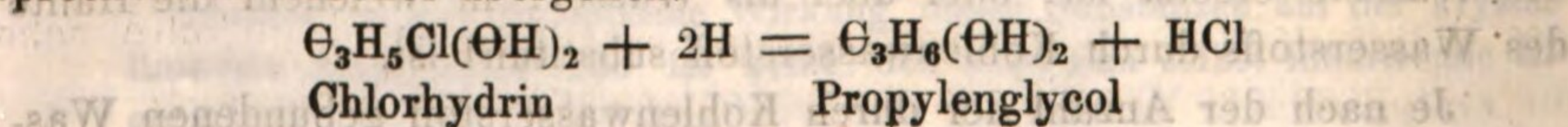
Es entstehen aus:

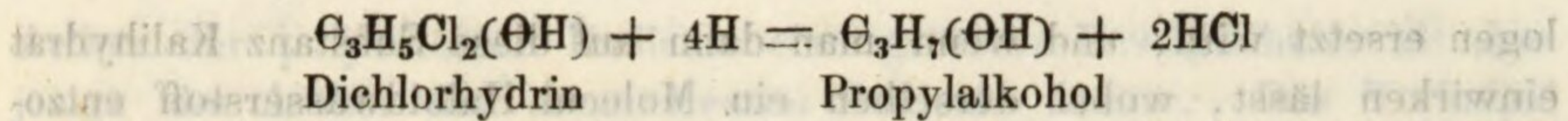


Durch Brom lässt sich in dem Dichlorhydrin noch ein Atom Wasserstoff ersetzen, und es entsteht dann eine Verbindung, welche sich als substituierter Alkohol oder als eine Combination eines Bromids, eines Doppelchlorids und eines Alkohols darstellt.



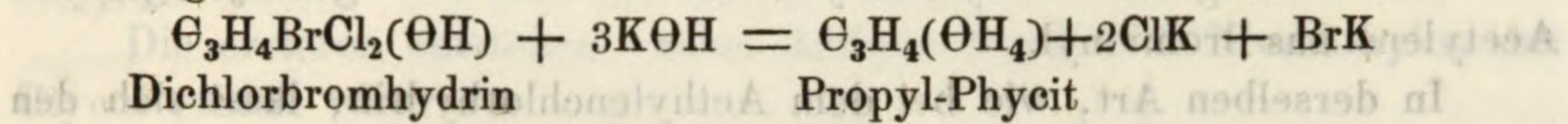
Diese gemischten Verbindungen characterisiren sich durch ihr Verhalten als substituirte Alkohole, indem sie bei Behandlung mit nascirendem Wasserstoff Haloid gegen Wasserstoff austauschen und in den entsprechenden Alkohol übergehen.





Das Verhalten derselben gegen Kalihydrat entspricht demjenigen der Haloidäther, entweder geben sie bei der Behandlung hiermit ein Molecul Haloidwasserstoff ab und gehen in ungesättigte Verbindungen über, oder aber sie tauschen Wasserreste gegen Haloid ein.

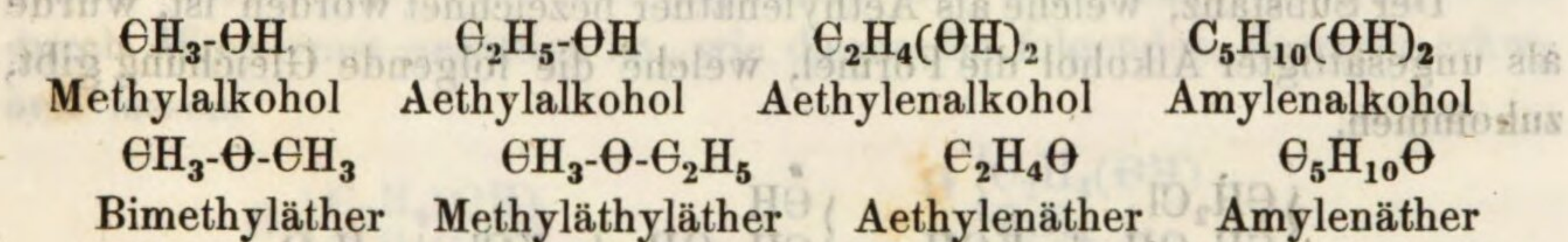
Mit Kalihydrat zersetzt sich z. B. Dichlorbromhydrin nach der Gleichung



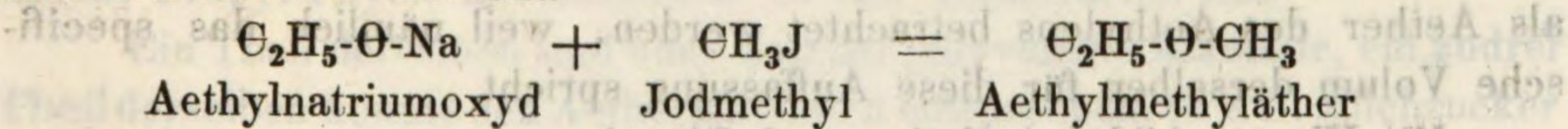
wobei ein vierwerthiger Alkohol entsteht.

Wird in den Alkoholen der Wasserstoff, welcher an Sauerstoff gebunden ist, durch Kohlenwasserstoff ersetzt, oder werden die beiden Wasserstoffatome des Wassers durch Kohlenwasserstoff substituirt, so entstehen Sauerstoffäther. Dieselben sind also Verbindungen von ungesättigten Kohlenwasserstoffen mit Sauerstoff, oder sie sind zu bezeichnen als Kohlenwasserstoffe, deren Wasserstoff zum Theile durch Sauerstoff substituirt ist, oder als Wasser, dessen Wasserstoff durch Kohlenwasserstoff ersetzt ist.

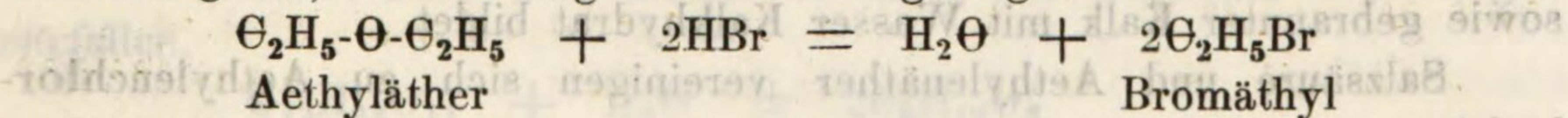
Man hat:



Die Aether der monovalenten Radicale bilden sich auf sehr verschiedenen Wegen, welche hier nicht sämmtlich zu erörtern sind, nur soll angeführt werden, dass sie entstehen, wenn Haloidäther auf Kalium- oder Natriumalkoholat einwirkt.



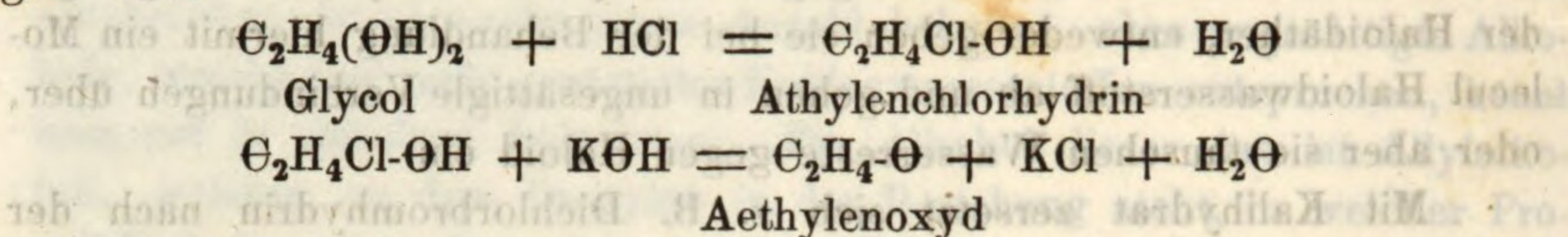
Werden diese Aether mit Säuren behandelt, so tritt eine doppelte Zersetzung ein, wie die folgende Gleichung zeigt:



Aus dem Haloidäther lässt sich dann der ursprüngliche Alkohol wieder herstellen. Mit Wasser setzen sich die Sauerstoffäther nur schwierig in Alkohol um.

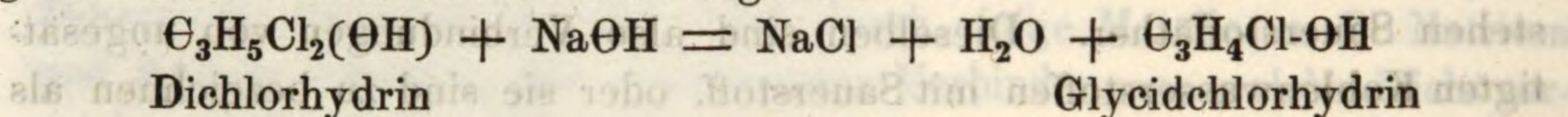
Dem Entstehen und auch zum Theile dem Verhalten nach scheinen die Körper, welche als Aether von bivalenten Radicalen angeführt sind, richtiger als Alkohole mit freien Affinitäten anzusehen zu sein. Aethylenoxyd z. B. entsteht aus Glycol, welches zunächst in einen gemischten Haloidäther übergeführt wird, indem ein Wasserrest desselben durch Ha-

logen ersetzt wird, und wenn man dann auf diese Substanz Kalihydrat einwirken lässt, wobei derselben ein Molecul Haloidwasserstoff entzogen wird.



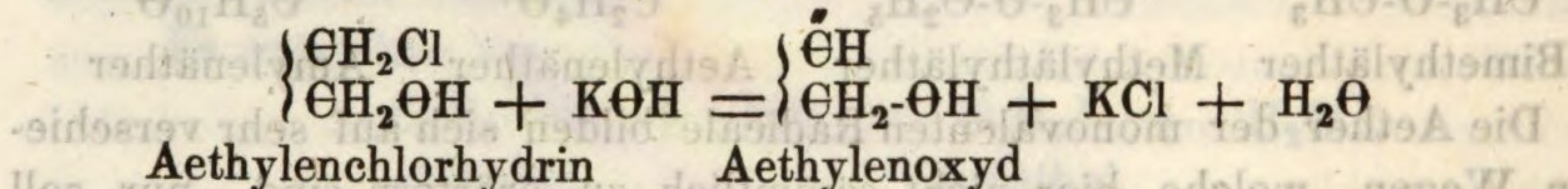
Die Bildung des Aethylenoxydes ist hiernach analog derjenigen des Acetylens aus Bromvinyl.

In derselben Art, wie bei dem Athylenchlorhydrin, lässt sich den gemischten Alkoholen und Chloriden oder Bromiden, welche aus dem Glycerin erhalten werden, eine paare Anzahl Atome entziehen. Wird Dichlorhydrin z. B. mit Natronlauge behandelt, so tritt aus demselben Salzsäure aus, und es entsteht eine Substanz, welche sich als Alkohol mit zwei freien Affinitäten betrachten lässt, welche aber auch öfters als gemischter Haloidsauerstoffäther angesehen wird.



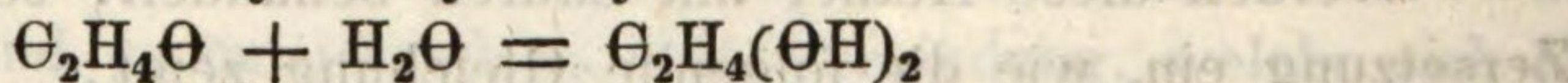
Glycidchlorhydrin (Epichlorhydrin) lässt sich als Allylalkohol betrachten, in welchem ein Atom Wasserstoff durch Chlor ersetzt ist, oder als Haloidsauerstoffäther der Formel $\text{C}_2\text{H}_5\text{ClO}$.

Der Substanz, welche als Aethylenäther bezeichnet worden ist, würde als ungesättigter Alkohol die Formel, welche die folgende Gleichung gibt, zukommen.



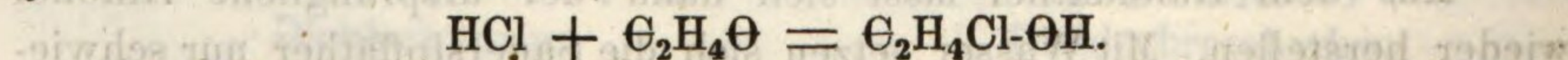
Obgleich das chemische Verhalten mit dieser Formel sehr wohl übereinstimmt, so soll die betreffende Substanz in dem Folgenden doch als Aether des Aethylens betrachtet werden, weil nämlich das specifische Volum derselben für diese Auffassung spricht.

Mit Wasser bildet Aethylenoxyd Glycol

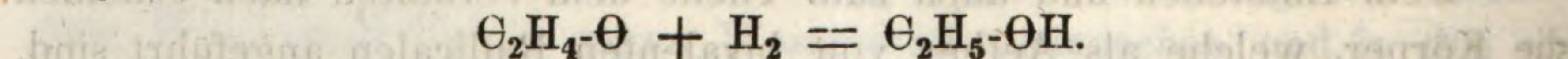


sowie gebrannter Kalk mit Wasser Kalkhydrat bildet.

Salzsäure und Aethylenäther vereinigen sich zu Athylenchlorhydrin.



Mit Wasserstoff im Entstehungsmomente geht Aethylenäther in Aethylalkohol über.

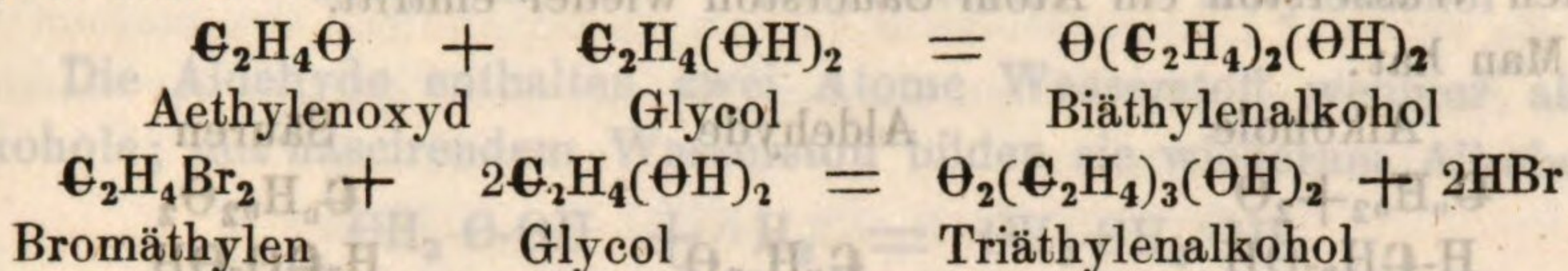


Aehnliche Umwandlungen sind von den Aethern der monovalenten Radicale überhaupt nicht bekannt, oder sie vollziehen sich mit denselben viel schwieriger, so dass anzunehmen ist, dass das Atom Sauerstoff der

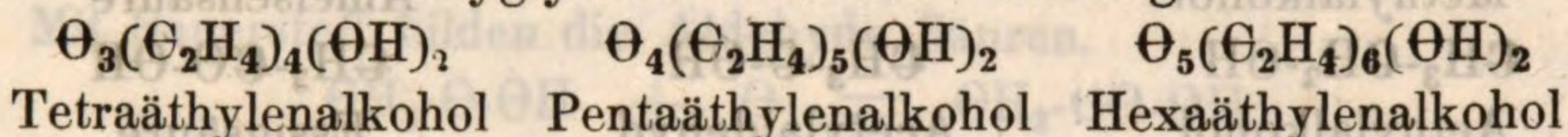
Aether der polyvalenten Radicale eine grössere Beweglichkeit als dasjenige der Aether der monovalenten Radicale besitze. Das Verhalten desselben erinnert an dasjenige des zweiten Sauerstoffatoms in dem Anhydrid der Kohlensäure.

Von grossem Interesse ist das Vorkommen von Polyglycolen und Polyglycerinen.

Die ersteren entstehen, wenn Aethylenoxyd oder Bromäthylen mit Glycol erhitzt wird.

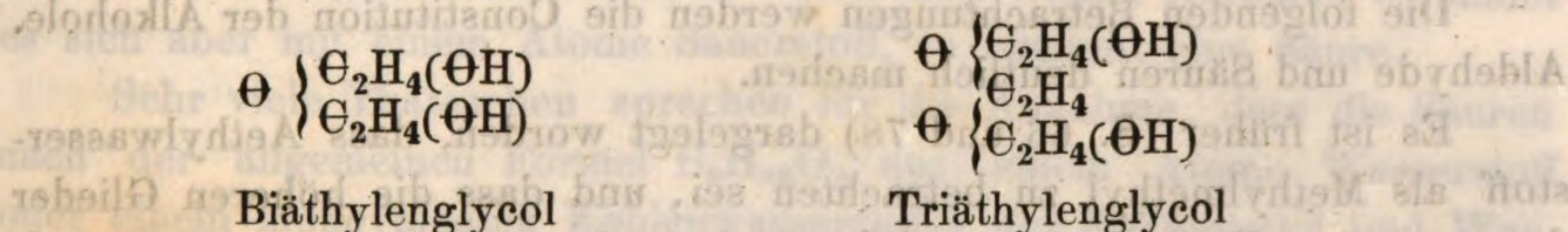


Ausser diesen Polyglycolen sind noch die folgenden isolirt worden.



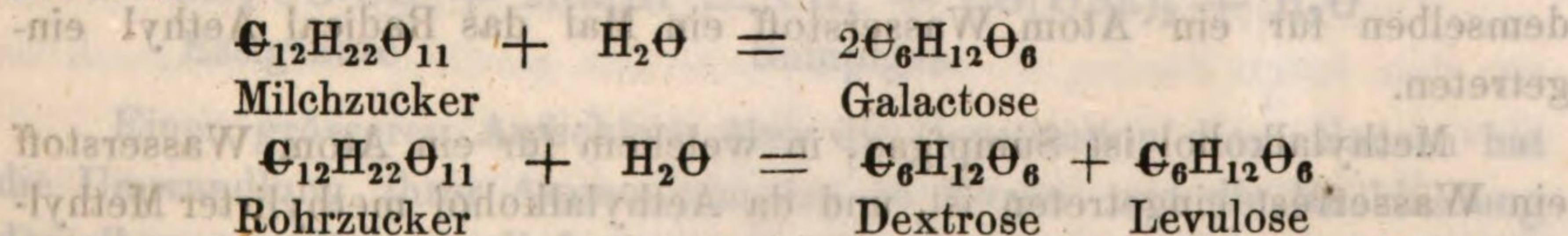
Aehnliche Verbindungen entstehen aus Glycerin, wenn dasselbe mit Chlorhydrin erhitzt wird.

In diesen Körpern sind die Kohlenwasserstoffe durch Sauerstoff zusammengehalten, sie sind daher Aether und sie sind zugleich Alkohole, indem immer ein Theil der Affinitäten des Aethylens oder Glyceryls durch Wasserrest gesättigt ist, wie dieses die folgenden Formeln erkennen lassen.



Von den gewöhnlichen einwerthigen Alkoholen führen Glycol, Glycerin, Propyl-Phycit unverkennbar zu den Zuckerarten hin.

Ein Theil derselben sind ohne Zweifel polyvalente Alkohole, ein anderer Theil derselben könnte den Aetheralkoholen entsprechen, so z. B. Milchzucker und Rohrzucker. Werden diese Substanzen mit verdünnter Säure gekocht, so nehmen sie Wasser auf, indem sie nach den folgenden Gleichungen zerfallen.



In dem Diäthylenalkohol ist das Radical Aethylen zweimal enthalten, ob derselbe mit Säuren gekocht in zwei Molecule Aethylenalkohol, unter Aufnahme von Wasser, sich spaltet und also ein Verhalten wie der Milchzucker, in dem das Radical der Galactose zweimal vorkommt, zeigt, ist noch nicht festgestellt worden.

Eine vergleichende Untersuchung der Polyglycole, Polyglycerine und der Zuckerarten, welche deren Analogie vielleicht feststellen würde, müsste von grossem Interesse sein.

Durch Oxydation entstehen aus den Alkoholen Säuren und öfters auch Aldehyde.

Die monovalenten Alkohole bilden ein Aldehyd, indem sie zwei Atome Wasserstoff verlieren; sie bilden eine Säure, wenn für den ausgetretenen Wasserstoff ein Atom Sauerstoff wieder eintritt.

Man hat:

Alkohole	Aldehyde	Säuren
$C_nH_{n+1}O$	$C_nH_{n-1}O$	$C_nH_{n-1}O_2$
$H-CO-H$		$H-COO-H$
Methylalkohol		Ameisensäure
CH_3-CO-H	CH_3-CO-H	$CH_3-COO-H$
Aethylalkohol	Acetaldehyd	Essigsäure
C_2H_5-CO-H	C_2H_5-CO-H	$C_2H_5-COO-H$
Propylalkohol	Propionaldehyd	Propionsäure
C_3H_7-CO-H	C_3H_7-CO-H	$C_3H_7-COO-H$
Butylalkohol	Butylaldehyd	Buttersäure
C_4H_9-CO-H	C_4H_9-CO-H	$C_4H_9-COO-H$
Amylalkohol	Valeraldehyd	Baldriansäure

Die folgenden Betrachtungen werden die Constitution der Alkohole, Aldehyde und Säuren deutlich machen.

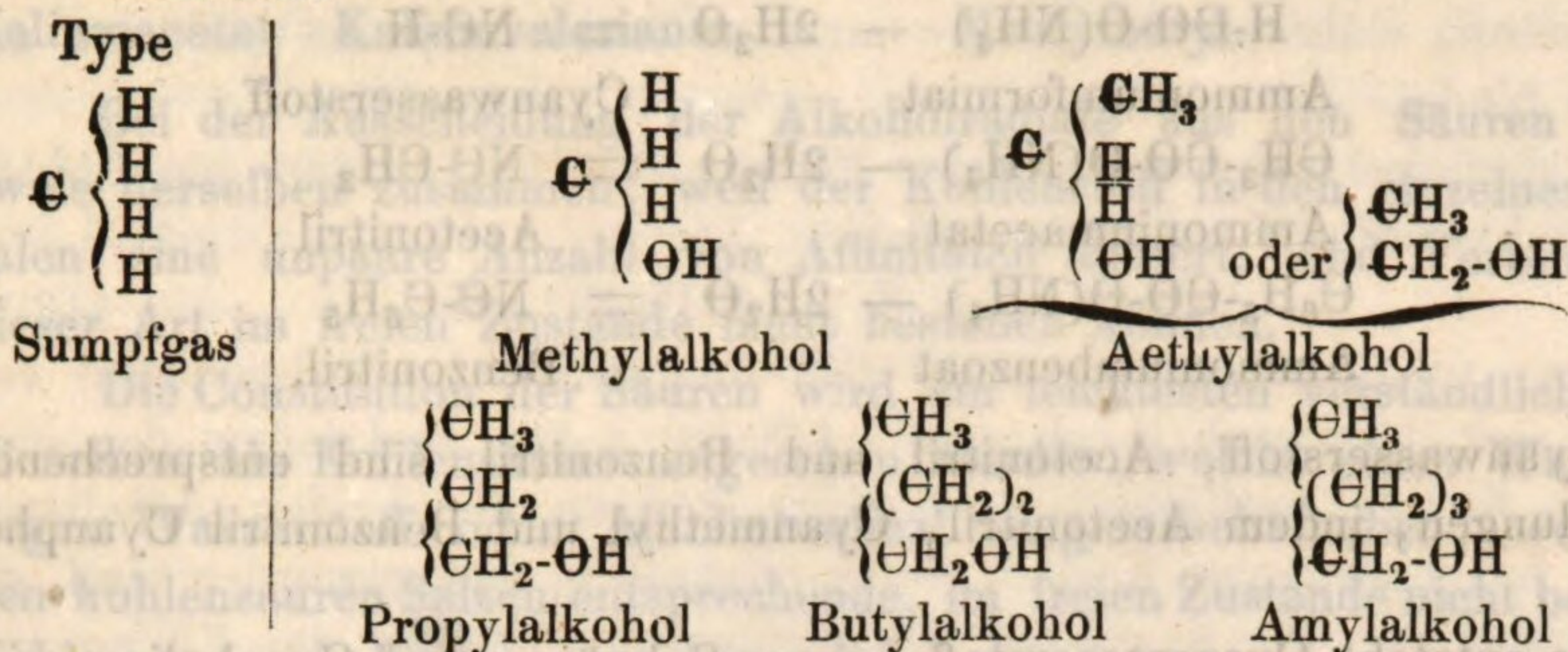
Es ist früher (S. 66 und 78) dargelegt worden, dass Aethylwasserstoff als Methylmethyl zu betrachten sei, und dass die höheren Glieder der normalen Kohlenwasserstoffe, welche sich an Sumpfgas und Aethylwasserstoff anschliessen, von Stufe zu Stufe einmal den Rest Methylen CH_2 mehr enthalten.

Hieraus und aus der Beziehung der Alkohole zu den Kohlenwasserstoffen der Sumpfgasreihe folgt, dass z. B. Aethylalkohol als Methylalkohol anzusehen ist, in dessen Radical für ein Atom Wasserstoff Methyl substituirt ist. Propylalkohol ist ebenfalls Methylalkohol, aber es ist in demselben für ein Atom Wasserstoff ein Mal das Radical Aethyl eingetreten.

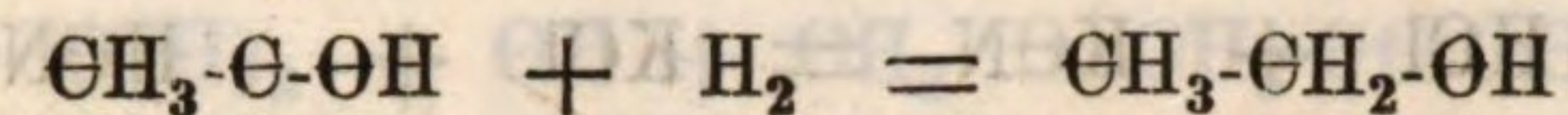
Methylalkohol ist Sumpfgas, in welchem für ein Atom Wasserstoff ein Wasserrest eingetreten ist, und da Aethylalkohol methylirter Methylalkohol ist, so besteht derselbe aus Methyl, einem Wasserreste und Methylen, welches letztere die Gruppe zusammenhält.

Propylalkohol enthält den Rest Methylen zwei Male und so fort, jeder höhere normale Alkohol diesen Rest ein Mal mehr als der vorhergehende.

Man hat:



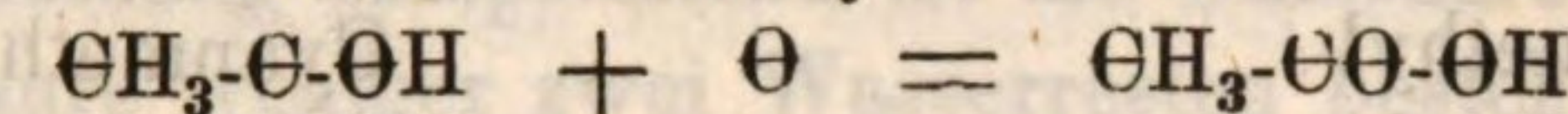
Die Aldehyde enthalten zwei Atome Wasserstoff weniger als die Alkohole; mit nascirendem Wasserstoff bilden sie wiederum Alkohole.



Acetaldehyd

Aethylalkohol

Mit Sauerstoff bilden die Aldehyde Säuren.

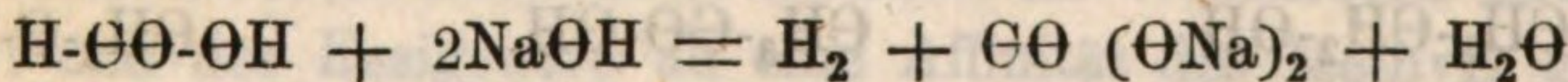


Acetaldehyd

Essigsäure.

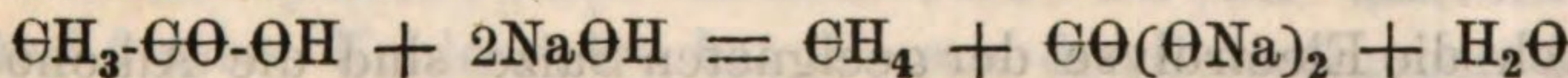
In Betreff der Constitution der Aldehyde ist die einfachste Annahme die, dass derjenige Rest Methylen in den Alkoholen, welcher an den Wasserrest gelagert ist, seinen Wasserstoff verliert, wenn der Alkohol in ein Aldehyd übergeht, und dass das Atom Kohlenstoff, welches den Wasserstoff abgibt, in die bivalente Form übergeht. Bindet dieses Atom wiederum zwei Atome Wasserstoff, so bildet sich wieder Alkohol; verbindet es sich aber mit einem Atome Sauerstoff, so entsteht eine Säure.

Sehr viele Thatsachen sprechen für die Annahme, dass die Säuren nach der allgemeinen Formel $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$ aus einem Atome Wasserstoff oder einem monovalenten Kohlenwasserstoffe, aus Kohlenoxyd und Wasserrest bestehen. Für diese Auffassung spricht z. B., dass dieselben Wasserrest leicht gegen Atome (Cl, Br) oder andere Reste (NH_2) abgeben; dann dass sie beim Erhitzen mit Natronkalk in Wasserstoff oder Kohlenwasserstoff und Kohlensäure zerfallen.



Ameisensäure

Natriumcarbonat

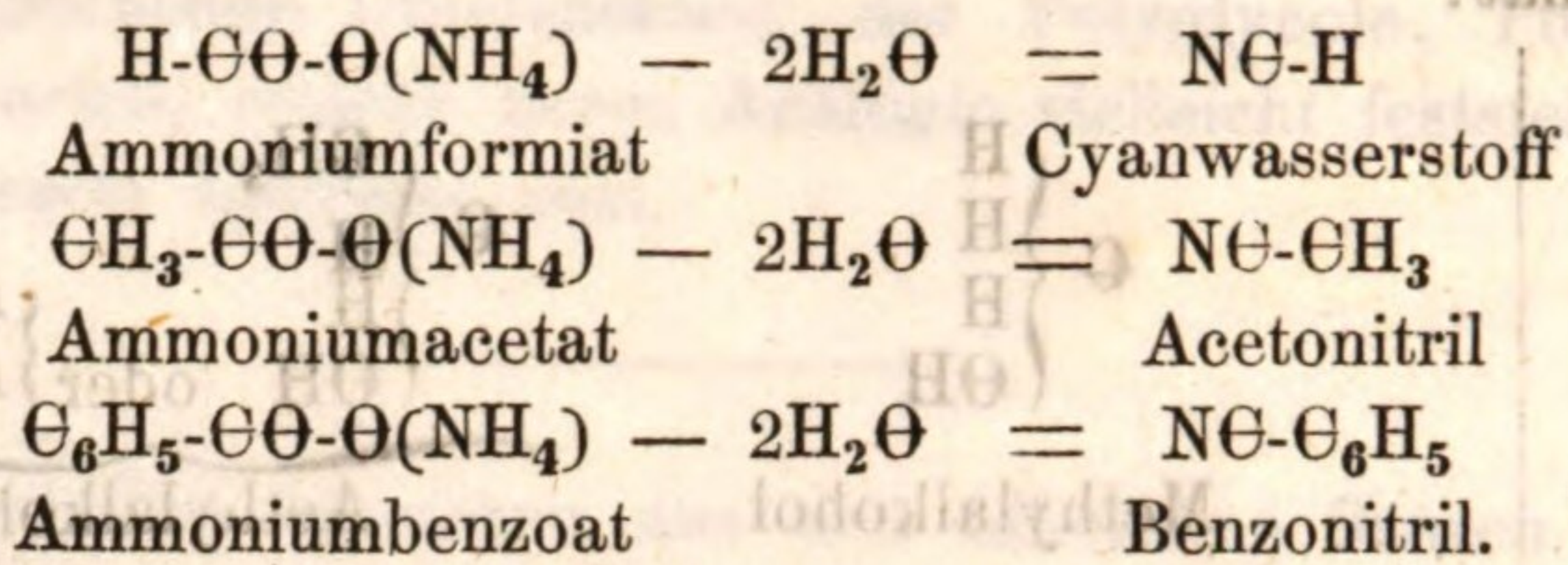


Essigsäure

Sumpfgas.

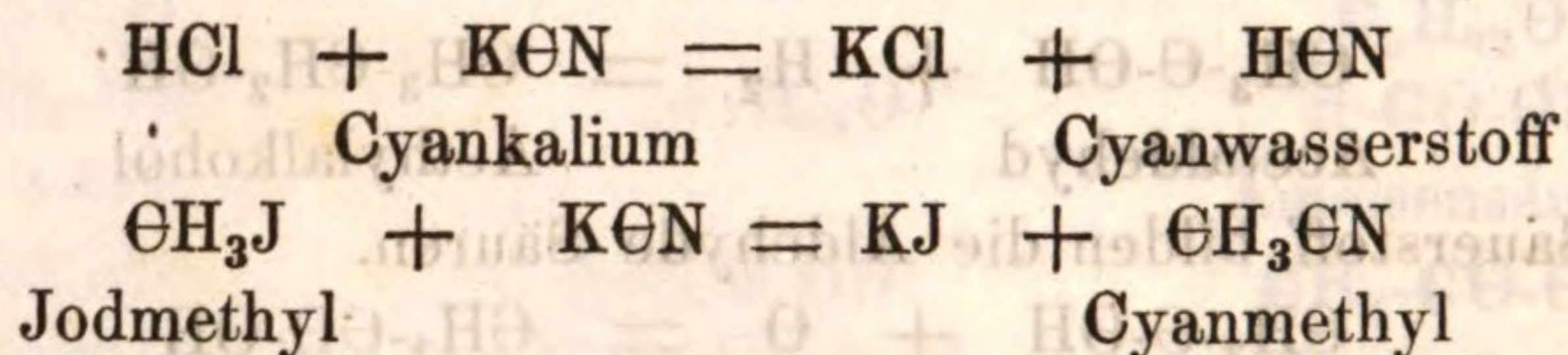
Einen grösseren Aufschluss über die Constitution dieser Säuren hat die Umwandlung ihrer Ammoniumsalze in Nitrile und die Rückbildung derselben aus diesen geliefert.

Man hat:



Cyanwasserstoff, Acetonitril und Benzonitril sind entsprechende Verbindungen, indem Acetonitril, Cyanmethyl und Benzonitril Cyanphenyl ist.

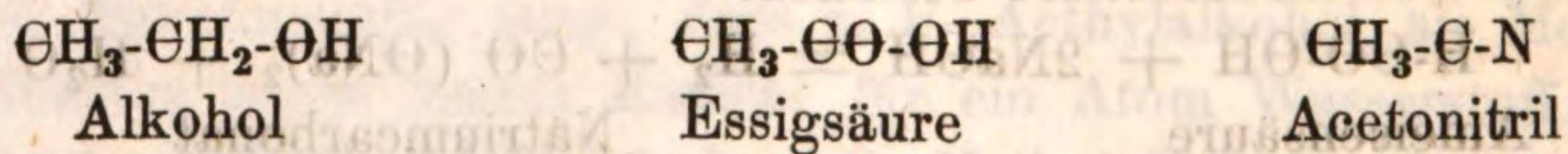
Es entsteht Cyanwasserstoff, wenn Salzsäure auf Cyankalium einwirkt; Acetonitril entsteht auf analoge Weise, wenn anstatt der Salzsäure Jodmethyl benutzt wird.



Die Nitrile entstehen also auf zwei verschiedenen Wegen. Identische Producte werden auf denselben aus zwei Alkoholen erhalten, welche durch die Differenz von CH_2 in ihrer Zusammensetzung von einander abweichen. Aethylalkohol z. B. liefert bei der Oxydation Essigsäure, und das Ammoniumsalz derselben gibt Acetonitril oder Cyanmethyl, welches ebenfalls, wie oben erwähnt wurde, aus Methylalkohol darzustellen ist.

Hieraus folgt, dass die Essigsäure Methyl als einen Bestandtheil enthält, und dass also bei der Ueberführung des Aethylalkohols in Essigsäure die zwei Atome Wasserstoff gegen Sauerstoff ausgetauscht werden, welche an das Kohlenstoffatom angelagert sind, welches ausserdem sowohl den Rest Methyl als auch den Wasserrest der Verbindung bindet. Dasselbe Kohlenstoffatom hält in den Nitrilen das Alkoholradical und den Stickstoff zusammen.

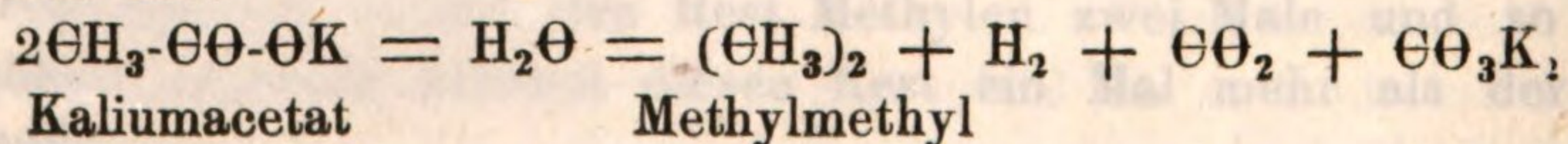
Man hat:

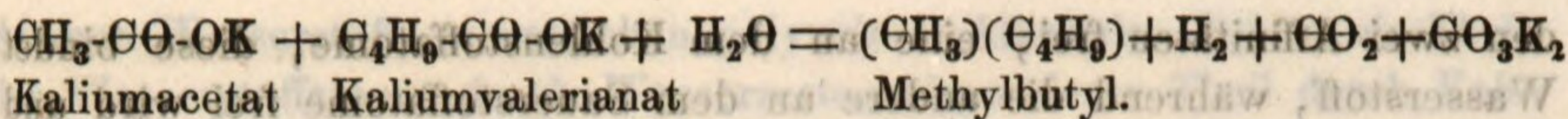


Durch die Electrolyse der geeigneten Salze sind die Alkoholradicale aus den fetten Säuren wirklich abgeschieden worden, und hierdurch ist über die Constitution derselben weiteres Licht gewonnen worden.

Essigsaures Kalium zerfällt bei der Electrolyse in kohlensaures Kalium und in Methylmethyl. Ein Gemisch von den Salzen zweier Säuren liefert gemischte Alkoholradicale.

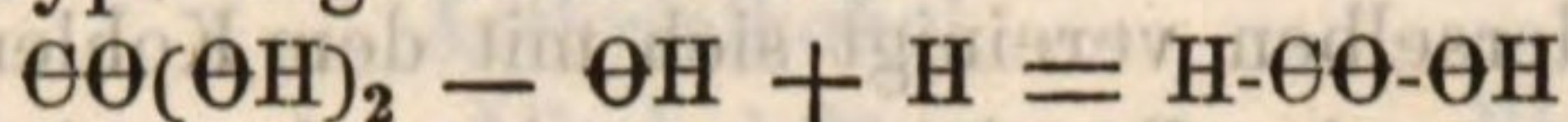
Man hat:





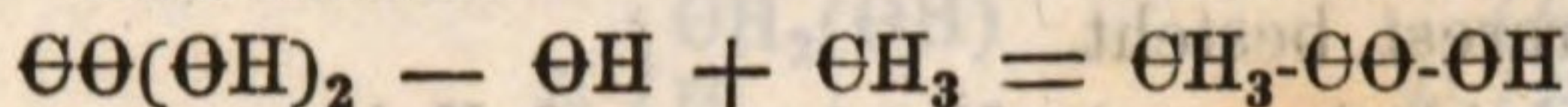
Bei der Ausscheidung der Alkoholradiale aus den Säuren treten zweie derselben zusammen, weil der Kohlenstoff in den einzelnen Radicalen eine unpaare Anzahl von Affinitäten äussert, und Verbindungen dieser Art im freien Zustande nicht bestehen können.

Die Constitution der Säuren wird am leichtesten verständlich, wenn dieselben als Kohlensäuren angesehen werden, welche einen Wasserrest gegen Wasserstoff oder Alkoholradical ausgetauscht haben, wobei die den kohlensauren Salzen entsprechende, im freien Zustande nicht bekannte Kohlensäure als Type angesehen wird.



Kohlensäure

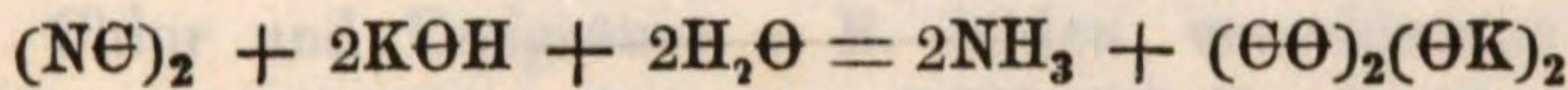
Ameisensäure



Essigsäure.

Dieser Auffassung entsprechend ist die Oxalsäure als aus zwei Moleculen Kohlensäure weniger zwei Wasserresten bestehend anzusehen.

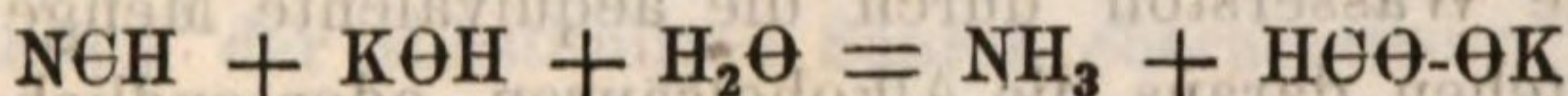
Für die Auffassung der Säuren als substituirte Kohlensäuren spricht ebenfalls die Bildung derselben aus den Nitrilen. Kocht man nämlich Cyancyan mit Kalilauge, so entsteht Oxalsäure; Cyanwasserstoff liefert unter denselben Verhältnissen Ameisensäure und Cyanmethyl Essigsäure.



Cyan

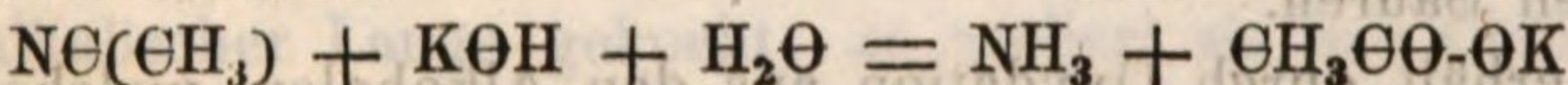
Oxalsäures

Kalium



Cyanwasserstoff

Ameisensäures Kalium

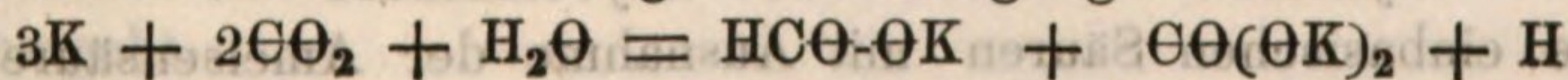


Cyanmethyl

Essigsäures Kalium

Im Cyan sind zwei Atome Kohlenstoff direct verbunden; dasselbe liegt vor in der Oxalsäure. In dem Cyanwasserstoff und der Ameisensäure ist der Kohlenstoff mit einer Affinität an Wasserstoff und in dem Cyanmethyl und der Essigsäure an eine Affinität des Methyls gebunden.

Durch die Synthese der Ameisensäure bei der Einwirkung von Kalium auf feuchte Kohlensäure hat die aus den Zersetzungen der fetten Säuren und ihrer Bildung aus den Nitrilen gefolgerte Ansicht über die Constitution derselben eine elegante Bestätigung erhalten.



Ameisensäures Kohlensäures

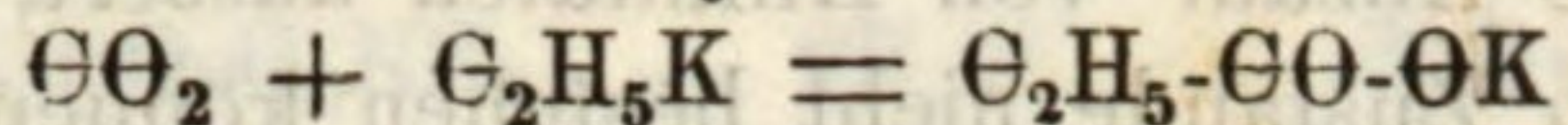
Kalium

Kalium

Bei dieser Reaction zeigt sich sehr auffallend die grosse Beweglichkeit des zweiten Atomes Sauerstoff, des Anhydrids der Kohlensäure. Zur Bildung der Ameisensäure verschiebt sich dasselbe, hierdurch wer-

den zwei Affinitäten frei, eine an dem Kohlenstoffatome, diese bindet Wasserstoff, während die andere an dem Sauerstoffatome frei wird und Kalium bindet.

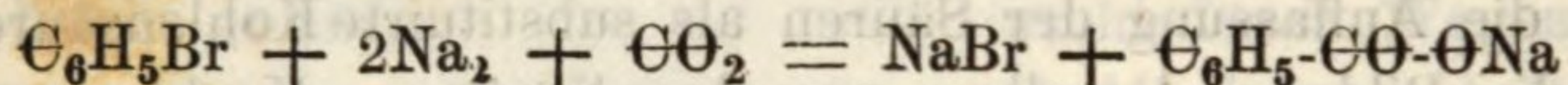
Aehnliches zeigt sich bei der Bildung der Propionsäure aus Kohlensäure-Anhydrid und aus Kaliumäthyl.



Das zweite Atom Sauerstoff des Anhydrids der Kohlensäure verschiebt sich, hierdurch werden zwei Affinitäten frei, und indem der stark basische Körper Aethylkalium zerfällt, können die beiden Affinitäten, welche bei dem sauren Körper, der Kohlensäure, frei geworden sind, gesättigt werden; der Sauerstoff der Kohlensäure bindet das Kalium und der Kohlenstoff derselben vereinigt sich mit dem Kohlenstoff des Aethyls.

Diese Synthese der Propionsäure zeigt, dass dieselbe aus Aethyl und Kohlensäurerest besteht.

Wird Haloidäther mit Natrium und Kohlensäureanhydrid behandelt, so bildet sich Haloidnatrium und, indem sich der Kohlenwasserstoff mit dem Anhydrid der Kohlensäure und mit Natrium vereinigt, ein Natriumsalz.



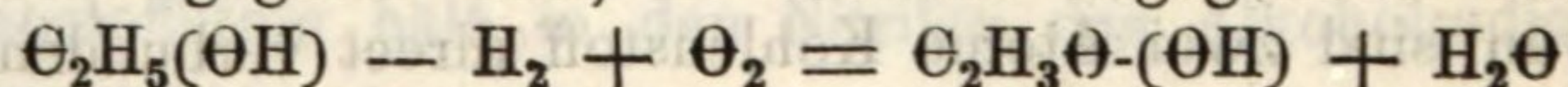
Brombenzol

Benzoesaures Natrium

Diese einfache Reaction demonstirt in der übersichtlichsten Weise die Constitution der Kohlenstoffsäuren.

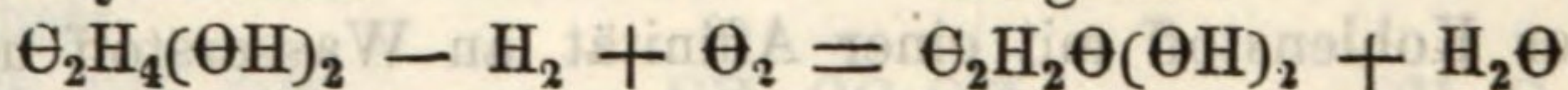
Werden in den polyvalenten Alkoholen ein Mal oder mehrere Male je zwei Atome Wasserstoff durch die aequivalente Menge Sauerstoff ersetzt, so entstehen daraus die Alkoholsäuren, oder endlich die mehrbasischen reinen Säuren.

Man erhält durch Oxydation aus den Alkoholen, welche in der folgenden Tafel angegeben sind, die ebenfalls angegebenen Säuren.



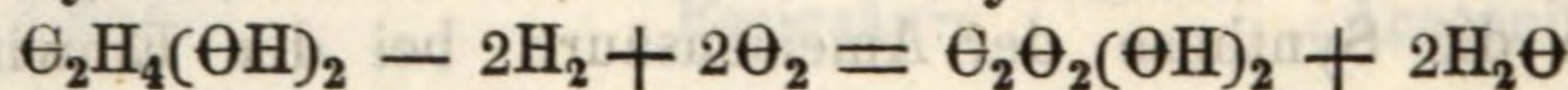
Aethylalkohol

Essigsäure



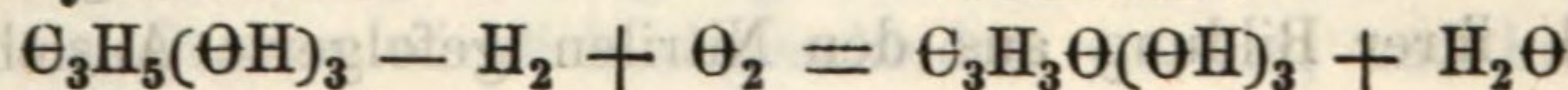
Aethylenalkohol

Glycolsäure



Aethylenalkohol

Oxalsäure



Glycerin

Glycerinsäure

Die einbasischen Säuren mit Ausnahme der Ameisensäure lassen sich als Kohlenwasserstoffe betrachten, in welchen ein Atom Wasserstoff gegen den Rest der Kohlensäure ausgetauscht ist, und es lassen sich in analoger Weise die Alkohole als Kohlenwasserstoffe ansehen, welche Wasserstoff gegen Wasserrest abgegeben haben. Treten in einem Kohlenwasserstoffe mehrere Wasserreste an die Stelle von ebenso vielen

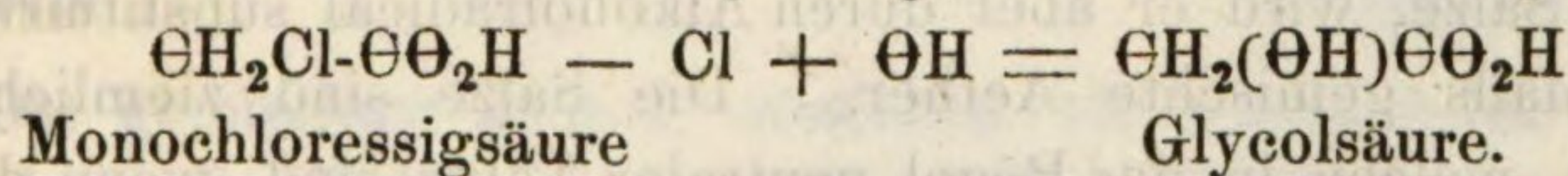
Atomen Wasserstoff, so entstehen polyvalente Alkohole. Indem ein Theil der Wasserstoffatome durch Wasserreste, ein anderer Theil durch Kohlensäurereste ersetzt wird, entstehen Verbindungen, welche zum Theile Alkohol und zum Theile Säure sind. Sind mehrere Atome Wasserstoff durch Kohlensäurereste substituirt, so haben wir die mehrbasischen Säuren vor uns.

Man hat unter diesem Gesichtspunkte:

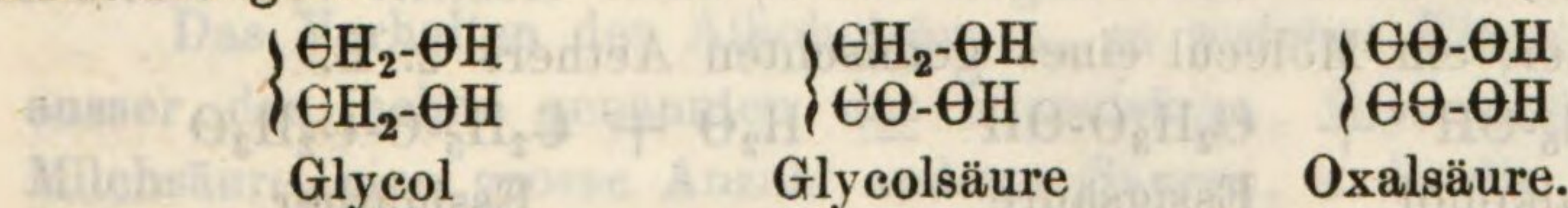
Kohlenwasserstoff	Monovalenter Alkohol	Monovalente Säure
$\Theta \begin{cases} \Theta H_3 \\ H_2 \\ H \end{cases}$	$\Theta \begin{cases} \Theta H_3 \\ H_2 \\ \Theta H \end{cases}$	$\Theta \begin{cases} \Theta H_3 \\ H_2 \\ \Theta \Theta - \Theta H \end{cases}$
Aethylhydrür	Aethylalkohol	Propionsäure.
Bivalenter Alkokol	Alkohol-Säure	Bivalente Säure
$\Theta \begin{cases} \Theta H_2(\Theta H) \\ H_2 \\ \Theta H \end{cases}$	$\Theta \begin{cases} \Theta H_2(\Theta H) \\ H_2 \\ \Theta \Theta - \Theta H \end{cases}$	$\Theta \begin{cases} \Theta H_2(\Theta \Theta - \Theta H) \\ H_2 \\ \Theta \Theta - \Theta H \end{cases}$
Glycol	Milchsäure	Bernsteinsäure

Lässt man auf Säuren Chlor oder Brom einwirken, so erfolgt öfters Substitution, es findet der Ersatz von einem Atome oder mehreren Atomen Wasserstoff in diesen Verbindungen durch die äquivalente Menge Haloid statt. Chlor und Essigsäure z. B. bilden verschiedene substituirte Essigsäuren, Monochloressigsäure, $Cl\Theta H_2-\Theta \Theta_2H$, Dichloressigsäure $Cl_2\Theta H-\Theta \Theta_2H$, und Trichloressigsäure, $Cl_3C-\Theta \Theta_2H$.

Das Verhalten der substituirten Säuren characterisirt dieselben als Combinationen von Haloidäthern und Säuren. Wird z. B. Monochloressigsäure mit alkalischer Lauge gekocht, so verliert sie das Chlor, indem sie dafür Wasserrest austauscht, sie geht hierdurch in Glycolsäure über.



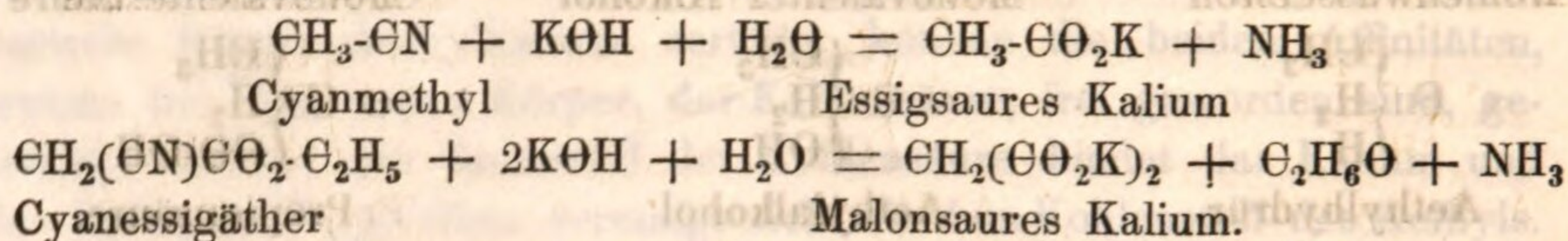
Diese Bildung der Glycolsäure spricht für die aufgelöste Formel derselben, welche sich auch aus dem Uebergange des Aethylenalkohols in Glycolsäure und dieser Säure in Oxalsäure bei der Oxydation ergibt. Es findet hierbei nämlich Substitution von je einem Atome Sauerstoff für je zwei Atome Wasserstoff statt, wodurch zunächst der bivalente Alkohol in eine Alkoholsäure und diese dann weiter in eine zweibasische Säure übergeht.



Ersetzt man das Chlor des Monochloressigsäureäthers durch Cyan und kocht dann mit Kalilauge, so entsteht Malonsäure, indem der Stick-

stoff des Cyans mit Wasserstoff verbunden, als Ammoniak, entweicht, während der Kohlenstoff desselben sich zu einem Kohlensäurerest umsetzt, und dieser mit dem Kohlenstoffatome, an welchem das Cyan angelagert war, in Verbindung bleibt. Dieser Vorgang ist ganz analog demjenigen bei der Umwandlung des Cyanmethyls in Essigsäure, wobei eine einbasische Säure entsteht, während sich in dem andern Falle eine zweibasische Säure bildet.

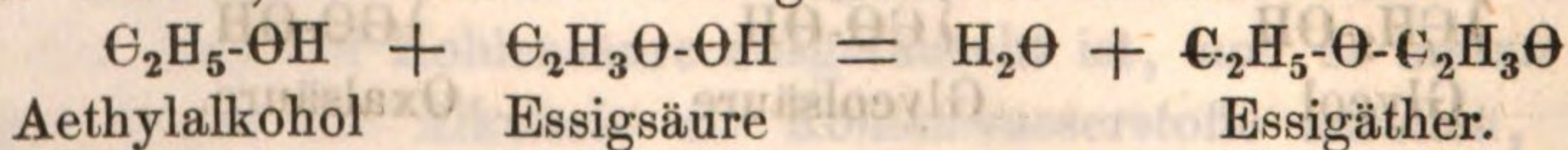
Man hat:



Bei den ein- oder mehrwerthigen Alkoholen ist immer an ein und demselben Kohlenstoffatome nur eine Affinität durch Sauerstoff gesättigt, und es ist der Sauerstoff durch seine zweite Affinität an Wasserstoff gebunden. Dieser sogenannte extraradicale Wasserstoff kann durch andere Elemente oder auch durch zusammengesetzte Radicale ersetzt werden. Leicht erfolgt die Ersetzung durch die Radicale der Säuren, wobei gemischte Aether entstehen. Nur wenige, und zwar die electropositivsten Metalle können diesen Wasserstoff austreiben, und es entstehen alsdann sehr positive, leicht zersetzbare Verbindungen.

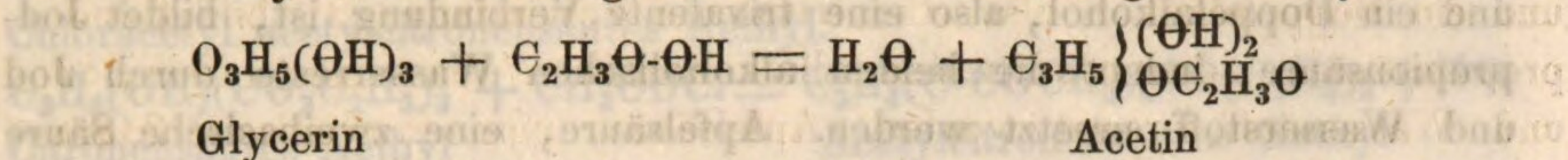
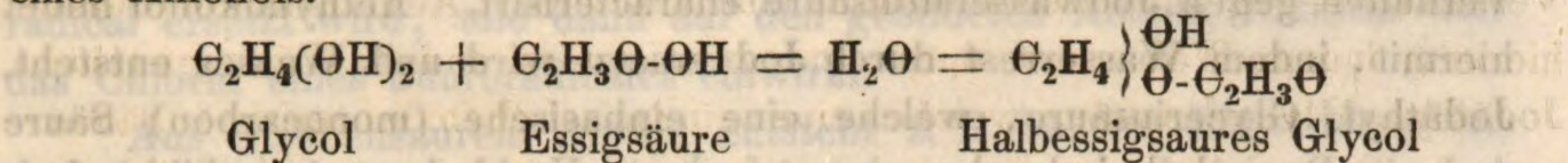
In den Säuren hingegen sind drei Affinitäten ein und desselben Kohlenstoffatoms durch Sauerstoff gesättigt, es sind hierzu zwei Atome dieses bivalenten Elementes benutzt worden, und es bleibt dabei ebenfalls noch eine Affinität des Sauerstoffs verwendbar, welche Wasserstoff bindet. Dieser extraradicale Wasserstoff der Säuren ist viel leichter zu ersetzen als derjenige der Alkohole. Wird derselbe durch Metall ersetzt, so entstehen Salze, wird er aber durch Alkoholradical substituiert, so entstehen gleichfalls gemischte Aether. Die Salze sind ziemlich stabile Verbindungen, welche in der Regel neutraler Natur sind, wenn der extraradicale Wasserstoff vollständig durch Metall ersetzt ist.

Es ist möglich, dass in den mehrwerthigen Alkoholen, Säuren oder Alkoholsäuren die Substitution des Wasserstoffs der verschiedenen Wasserreste durch gleichartige oder ungleichartige Radicale, oder überhaupt nur zum Theile erfolgt, so dass aus denselben mannigfaltige Producte entstehen können. Es geben ein Molecul eines einwerthigen Alkohols und ein Molecul einer einwerthigen Säure, unter Austritt von einem Molecul Wasser, ein Molecul eines gemischten Aethers z. B.

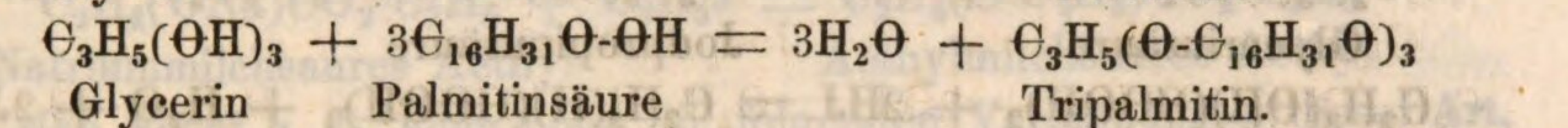
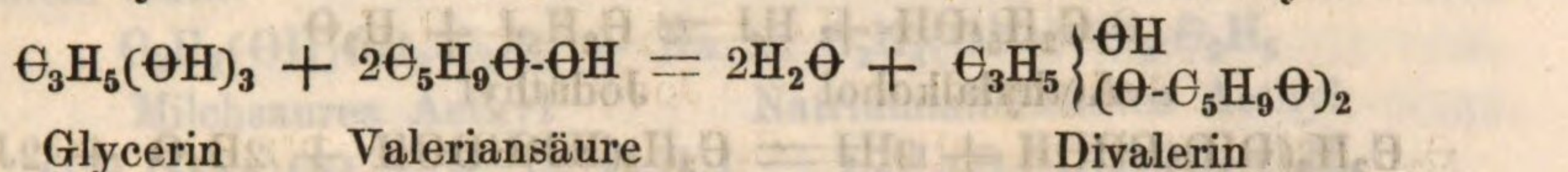
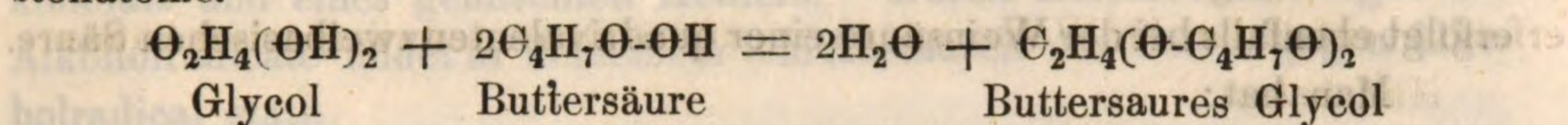


Wenn ein Molecul eines polyvalenten Alkohols und ein Molecul einer monovalenten Säure auf einander einwirken, so entsteht unter Was-

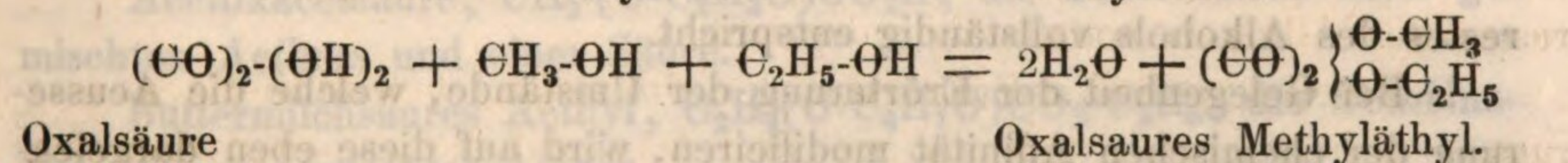
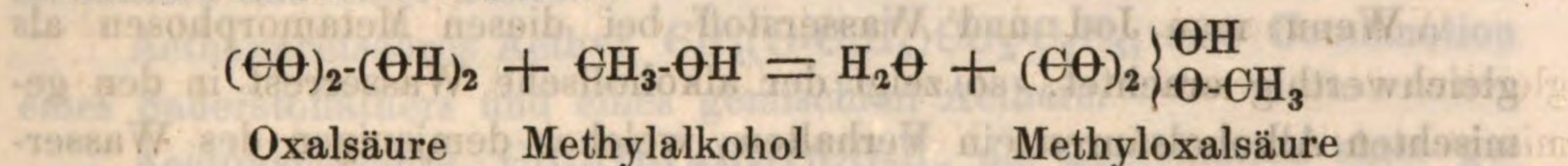
seraustritt ein Molecul einer Combination eines gemischten Aethers und eines Alkohols.



Wirken auf die polyvalenten Alkohole mehrere Molecule Säure ein, so verlieren dieselben nach und nach sämmtliche alkoholische Wasserstoffatome.



Ganz analog verhalten sich die polyvalenten Säuren; mit einem Molecule eines monovalenten Alkohols bilden sie, unter Austritt eines Molecules Wasser, Combinationen gemischter Aether und Säuren; mit mehreren Moleculen monovalenter Alkohole oder einem Molecule eines polyvalenten Alkohols aber neutrale gemischte Aether oder noch saure gemischte Aether deren Valenz als Säure um die Zahl der ersetzten Wasserstoffatome reducirt ist.

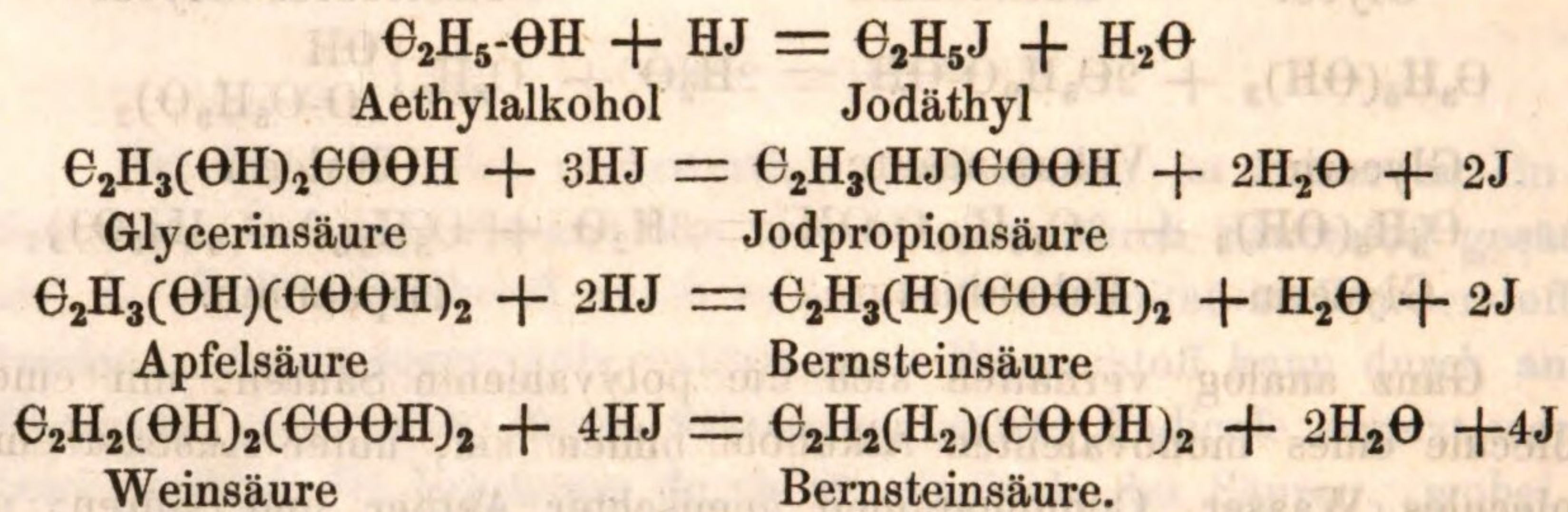


Die gemischten Aether entstehen oft schon beim blossen Zusammenstehen oder Erhitzen eines Gemisches der Säure und des Alkohols. In andern Fällen entstehen dieselben, wenn diese Gemische mit Salzsäuregas gesättigt werden, oder wenn Schwefelsäure hinzugegeben wird, bisweilen aber ist es zweckmässig zunächst ein Salz der betreffenden Säure darzustellen und auf dasselbe dann Haloidäther einwirken zu lassen.

Das Verhalten der Alkoholsäuren, zu welcher Klasse von Körpern, ausser den schon genannten der Glycolsäure, Glycerinsäure und der Milchsäure, eine grosse Anzahl anderer Säuren, z. B. die Leucin- Apfel- und Weinsäure gehören, entspricht demjenigen der Alkohole und demjenigen der Säuren.

Die Alkohole und Alkoholsäuren sind ganz besonders durch ihr Verhalten gegen Jodwasserstoffsäure characterisirt. Aethylalkohol bildet hiermit, indem Wasserrest durch Jod ersetzt wird und Wasser entsteht, Jodäthyl, Glycerinsäure, welche eine einbasische (monocarbon) Säure und ein Doppelalkohol, also eine trivalente Verbindung ist, bildet Jodpropionsäure, indem die beiden alkoholischen Wasserreste durch Jod und Wasserstoff ersetzt werden. Apfelsäure, eine zweibasische Säure und ein einfacher Alkohol, bildet Bernsteinsäure, da auch in dieser Säure der Wasserrest des Alkohols durch Wasserstoff substitutirt wird. Ein vollständiger Ersatz der alkoholischen Wasserreste durch Wasserstoff erfolgt ebenfalls bei der Weinsäure einer quadrivalenten zweibasischen Säure.

Man hat:



Auffallender Weise verhält sich die Citronensäure, welche eine quadrivalente dreibasische Alkoholsäure ist, bei der Behandlung mit Jodwasserstoff abweichend von den übrigen Alkoholsäuren, indem hierbei eine vollständige Zersetzung derselben erfolgt.

Wenn man Jod und Wasserstoff bei diesen Metamorphosen als gleichwerthig erachtet, so zeigt der alkoholische Wasserrest in den gemischten Alkoholsäuren ein Verhalten, welches demjenigen des Wasserrestes des Alkohols vollständig entspricht.

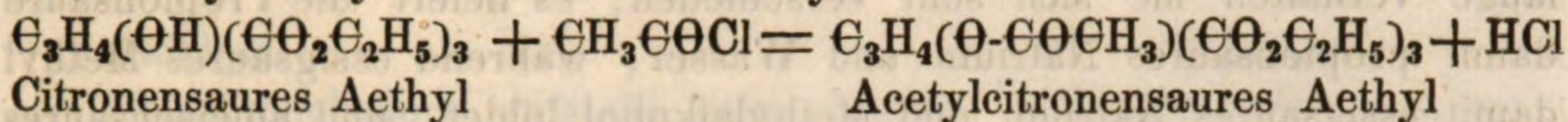
Bei Gelegenheit der Erörterung der Umstände, welche die Aeusserung der chemischen Affinität modificiren, wird auf diese eben dargelegten Vorgänge noch zurückzukommen sein und die Frage in Betracht gezogen werden müssen, welches die Ursache ist, welche bewirkt, dass in einigen Fällen Jod und in anderen Fällen Jod und Wasserstoff und endlich, in noch anderen Fällen, nur Wasserstoff bei diesen Reactionen gegen Wasserrest ausgetauscht wird.

Derjenige Theil des Wasserstoffs der Alkoholsäuren, welcher einen Bestandtheil des Kohlensäurerestes derselben bildet, verhält sich ganz dem entsprechend. Er ist leicht durch Metall oder Alkoholradical ersetzbar, wobei Salze oder gemischte Aether entstehen.

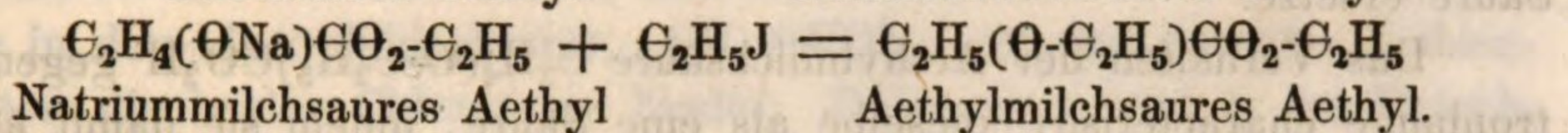
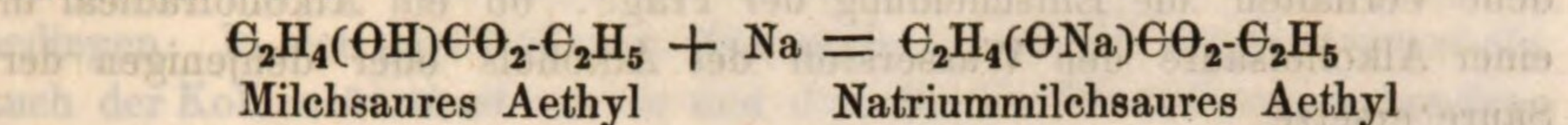
Ein anderer Theil des extraradicalen Wasserstoffs verhält sich wie derjenige der Alkohole, er kann nur schwierig durch Alkoholradicale, leichter aber durch einige sehr positive Metalle und durch Säureradicale ersetzt werden. In dem letzteren Falle entstehen hierbei ebenfalls gemischte Aether. Die Substitution des alkoholischen Wasserstoffs der Alkoholsäuren erfolgt

am leichtesten, wenn zunächst der Wasserstoff der Säuren durch Alkoholradical ersetzt wird, und dann auf den gebildeten Aether, Natrium oder das Chlorid eines Säureradicales einwirkt.

Aus citronensaurem Aethyl entsteht z. B. bei der Einwirkung von Chloracetyl acetylcitronensaures Aethyl.



Lässt man auf milchsaures Aethyl Natrium einwirken, so erfolgt Entwicklung von Wasserstoff und es entsteht die Combination eines Alkoholats und eines gemischten Aethers. Durch Haloidverbindungen der Alkoholradicale findet in derselbem ein Austausch des Metalls gegen Alkoholradical statt.



Man kennt z. B. auch noch die folgenden Verbindungen dieser Art, in welchen ein Theil oder aller Wasserstoff, welcher durch die Vermittlung von Sauerstoff gebunden war, durch Alkohol- oder Säureradical substituirt ist.

Glycolsaures Aethyl $\text{CH}_2(\text{OH})\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ eine Combination eines Alkohols und eines gemischten Aethers.

Aethoxacetsäure $\text{CH}_2(\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5)\text{CO}_2\text{H}$ die Combination eines Sauerstoffäthers und einer Säure.

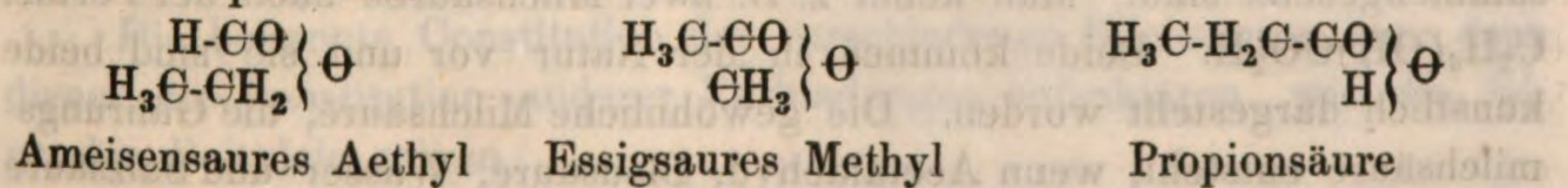
Aethoxacetsaures Aethyl, $\text{CH}_2(\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5)\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, eine Combination eines Sauerstoffäthers und eines gemischten Aethers.

Acetoxacetsäure, $\text{CH}_2-(\text{O}-\text{C}_2\text{H}_3\text{O})\text{CO}_2\text{H}$, die Combination eines gemischten Aethers und einer Säure.

Buttermilchsaures Aethyl, $\text{C}_2\text{H}_4(\text{O}-\text{C}_4\text{H}_7\text{O})\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, die Combination zweier gemischter Aether.

Bei den gemischten Aethern finden sich zahlreiche Fälle von Isomerie und oft sind dieselben auch isomer mit Säuren. Die Ursache hiervon ist die, dass die Säureradicale und die Alkoholradicale eine analoge Constitution besitzen.

Es sind z. B. ameisensaures Aethyl und essigsaures Methyl unter sich und zugleich mit der Propionsäure isomer. Die aufgelösten Formeln dieser Körper sind:



Sie enthalten dieselben Elemente in gleicher Anzahl von Atomen, ameisensaures Aethyl und Propionsäure enthalten noch dazu dieselben

letzten Radicale, Methyl ΘH_3 , Methylen ΘH_2 , Kohlenoxyd $\Theta\Theta$, Wasserstoff H und Sauerstoff Θ .

Die grosse Verschiedenheit in den Eigenschaften dieser Verbindungen ist lediglich durch die Structur derselben bedingt. Gegen Natronlauge verhalten sie sich sehr verschieden, es liefert die Propionsäure damit propionsaures Natrium und Wasser, während essigsaures Methyl damit essigsaures Natrium und Methylalkohol bildet, und ameisensaures Aethyl bei gleicher Behandlung ameisensaures Natrium und Aethylalkohol gibt. Die gemischten Aether zerfallen beim Kochen mit Natronlauge ganz allgemein in derselben Weise in ein Natriumsalz und einen Alkohol. Die Sauerstoffäther zerfallen hierbei nicht und ermöglicht dieses verschiedene Verhalten die Entscheidung der Frage, ob ein Alkoholradical in einer Alkoholsäure den Wasserstoff des Alkohols oder denjenigen der Säure ersetze.

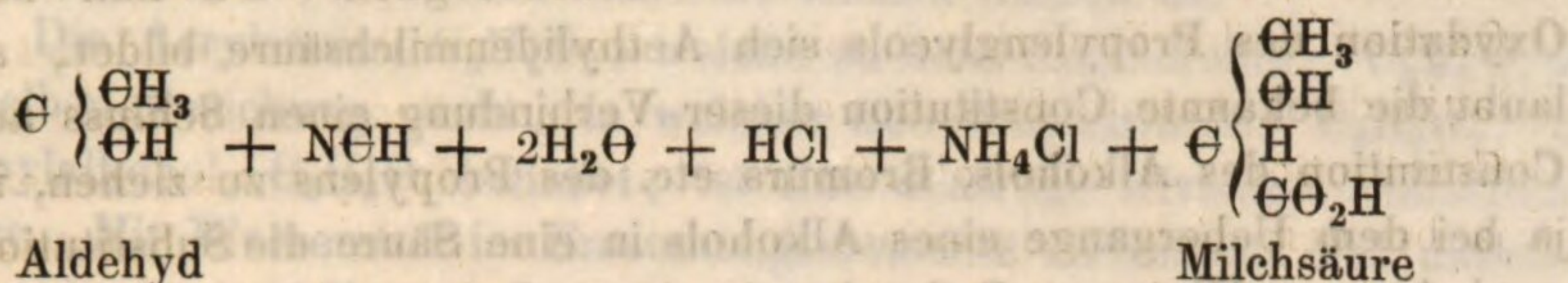
Das Verhalten der Aethylmilchsäure $\text{C}_2\text{H}_4(\Theta\text{-C}_2\text{H}_5)\Theta\Theta_2\text{H}$ gegen Natronlauge characterisirt dieselbe als eine Säure, indem sie damit äthylmilchsaures Natrium und Wasser bildet, wohingegen das isomere milchsäure Aethyl $\text{C}_2\text{H}_4(\Theta\text{-H})\Theta\Theta_2\text{-C}_2\text{H}_5$ sich bei der Behandlung mit Natronlauge als Aether zu erkennen giebt, es bildet damit milchsäures Natrium und Alkohol. Diese beiden Körper unterscheiden sich allerdings schon durch ihre Reaction auf Lackmus, der erstere, eine Aethersäure reagirt sauer, während der andere als Alkoholäther, neutral reagirt. In anderen Fällen erlaubt die Reaction jedoch keinen Schluss in Betreff solcher gemischter Verbindungen zu ziehen, und es ist dann das Verhalten gegen alkalische Lauge das Mittel, welches am sichersten Aufschluss über die Constitution derselben gewährt.

Ist in einer Alkoholsäure der alkoholische Wasserstoff durch Alkoholradical substituiert, so lässt sich dasselbe durch Säuren aus der Verbindung entfernen, indem bei der Einwirkung von Säuren auf Sauerstoffäther gemischte Aether entstehen.

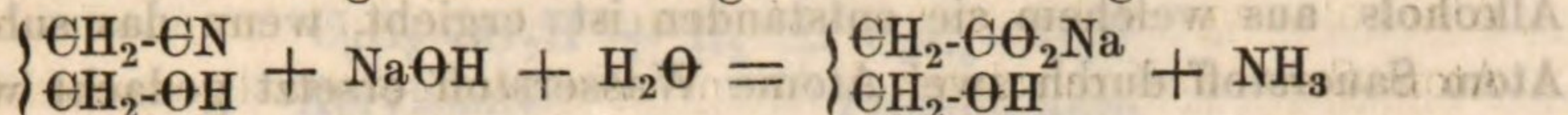
Die erwähnten Fälle von Isomerie gemischter Aether und Säuren sind dadurch bedingt, dass die Radicale, welche durch den extraradicalen Sauerstoff zusammengehalten werden, eine abweichende Zusammensetzung besitzen.

In isomeren Verbindungen anderer Art können jedoch die näheren Radicale, diejenigen, welche durch den extraradicalen Sauerstoff verbunden sind, eine gleiche Zusammensetzung besitzen, dann nämlich, wenn diese näheren Radicale aus verschiedenartigen entfernteren Radicalen zusammengesetzt sind. Man kennt z. B. zwei Milchsäuren nach der Formel $\text{C}_2\text{H}_4(\Theta\text{H})\Theta\Theta_2\text{H}$. Beide kommen in der Natur vor und sie sind beide künstlich dargestellt worden. Die gewöhnliche Milchsäure, die Gährungsmilchsäure entsteht, wenn Acetaldehyd, Blausäure, Wasser und Salzsäure auf einander einwirken. Aus Blausäure, Wasser und Salzsäure entsteht Ameisensäure und Salmiak; ist Aldehyd zugegen, so lagern sich die

Gruppen, aus welchen die Ameisensäure besteht, an dasselbe an und hierdurch entsteht Milchsäure.

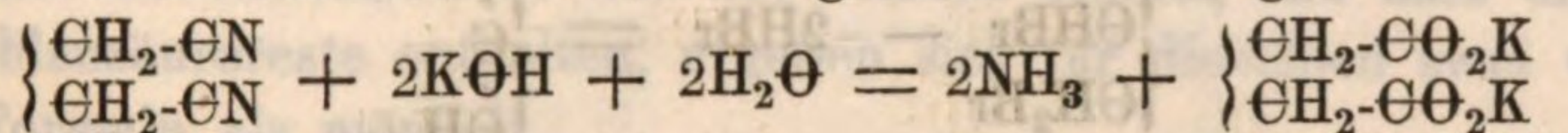


Fleischmilchsäure entsteht beim Kochen des Aethylencyanhydril-oxydes mit Natronlauge nach der folgenden Gleichung.



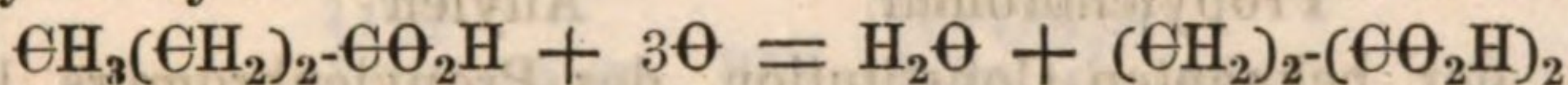
Die Isomerie der beiden Milchsäuren ist begründet in solchen Verhältnissen, welche auch diejenige des Chloräthylens und Chloräthylidens bedingen. In der gewöhnlichen Milchsäure ist sowohl der Wasserrest als auch der Kohlensäurerest an ein und dasselbe Kohlenstoffatom gebunden, sowie in dem Aethylidenchlorür, $\text{CH}_3\text{-CHCl}_2$, ein und dasselbe Kohlenstoffatom die beiden Chloratome bindet. Dahingegen sind in der Fleischmilchsäure die beiden Sauerstoff enthaltenden Reste an verschiedene Kohlenstoffatome gelagert, wie dieses ebenfalls mit den Chloratomen in dem Chloräthylen, $\text{CH}_2\text{Cl-CH}_2\text{Cl}$, der Fall ist.

Der Milchsäure als Alkoholsäuren müssen isomere Bernsteinsäuren als Bicarbonsäuren entsprechen. Diejenige dieser Säuren, welche der Fleischmilchsäure entspricht ist die bekannte, sie entsteht aus Cyanäthylen und aus Buttersäure nach den folgenden Gleichungen.



Cyanäthylen

Bernsteinsäure



Buttersäure

Bernsteinsäure.

Das Entstehen der Bernsteinsäure aus Buttersäure, wobei der Rest Methyl dieser Säure in einen Kohlensäurerest übergeht, ist besonders auch noch interessant, weil hierdurch die Formel $(\text{CH}_2\text{Cl})_2$ für Chloräthylen und die entsprechenden Formeln für die Derivate des Aethylens gestützt wird.

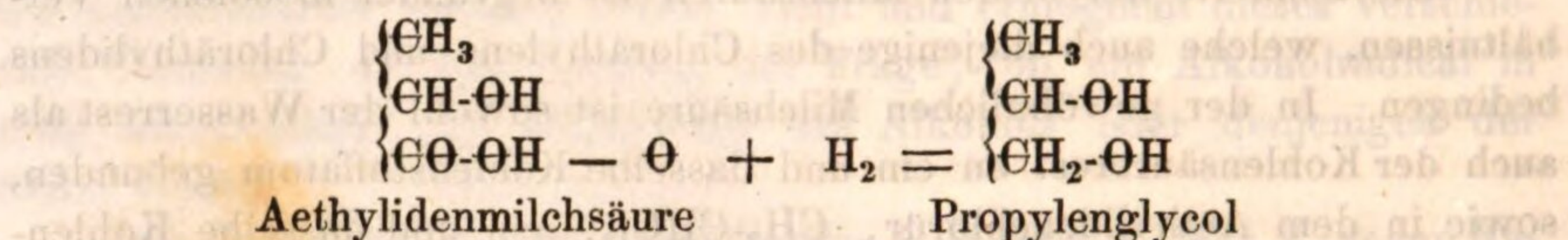
Die der gewöhnlichen Milchsäure entsprechende Bicarbonsäure, die Aethyliden-Bernsteinsäure ist noch unbekannt, sie würde erhalten werden können aus einer Cyanpropionsäure der Formel $\text{CH}_3\text{-CH(CN)-CO}_2\text{H}$, so wie Malonsäure aus Cyanessigsäure erhalten wird.

Die bekannte Constitution der verschiedenen Milchsäuren kann dazu dienen die Constitution anderer Verbindungen aufzuklären, wie die folgenden Beispiele zeigen.

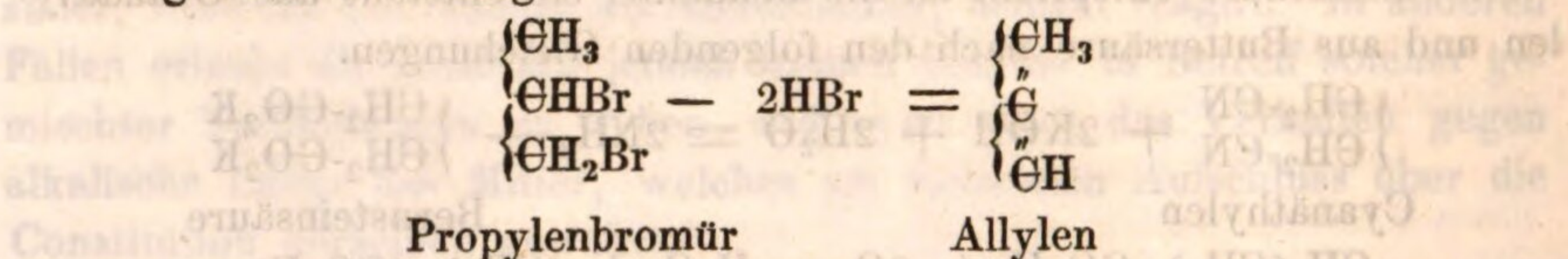
Bei einer früheren Gelegenheit ist dargelegt worden, dass Propylen in zwei isomeren Formen möglich ist, und Chlorpropylen in vier Formen.

Wenn jedem Chlorpropylen ein Glycol und Aether entspricht, so sind also auch diese Substanzen in vier Formen möglich. Da nun bei der Oxydation des Propylenglycols sich Aethylidenmilchsäure bildet, so erlaubt die bekannte Constitution dieser Verbindung einen Schluss auf die Constitution des Alkohols, Bromürs etc. des Propylens zu ziehen, indem ja bei dem Uebergange eines Alkohols in eine Säure die Substitution von zwei Atomen Wasserstoff durch ein Atom Sauerstoff erfolgt, und sich daher aus der bekannten Constitution einer Säure die Constitution des Alkohols aus welchem sie entstanden ist ergibt, wenn das substituirte Atom Sauerstoff durch zwei Atome Wasserstoff ersetzt gedacht wird.

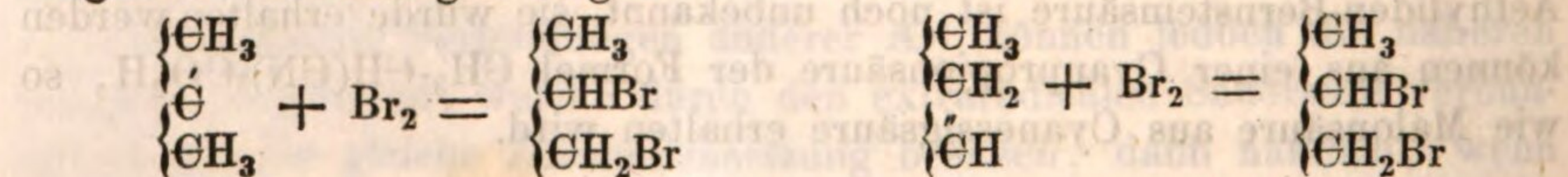
Man hat:



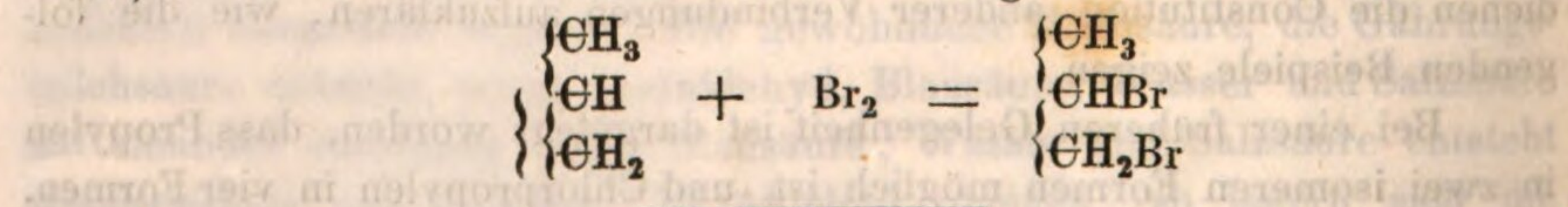
Die Formel für Propylenglycol führt zu derjenigen des Propylenbromürs, indem letzteres an der Stelle der Wasserreste des Glycols Brom enthält. Weiter ergibt sich dann aus der Formel des Propylenbromürs die Constitution einer anderen, schon früher erwähnten, in isomeren Formen bekannten Verbindung, des Allylens. Entzieht man nämlich dem Propylenbromür zwei Molecule Bromwasserstoff, so entsteht dasselbe nach der folgenden Gleichung.



Aus der bekannten Constitution des Propylenbromürs lässt sich weiter noch folgern, dass bei der Einwirkung von Brom auf Propylen zunächst Substitution von Brom für Wasserstoff erfolge, und sich gleichzeitig die gebildete Bromwasserstoffsäure an das ungesättigte Substitutionsproduct anlagere, indem nur auf diese Weise aus den beiden möglichen ungesättigten Verbindungen von der Zusammensetzung des Propylens ein Bromür von der bekannten Constitution hervorgehen kann, wie die folgenden Gleichungen zeigen.

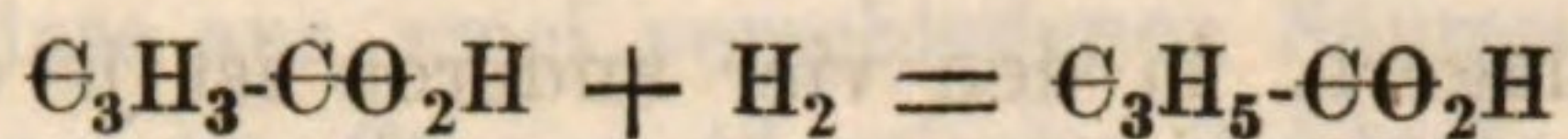


Wenn das Propylen zwei Atome doppelt gebundenen Kohlenstoff enthält und diese doppelte Bindung bei der Aufnahme von Brom gelöst wird, so würde das entstehende Bromür die gleiche Formel besitzen.



Den schon früher erwähnten Verbindungen, welche bivalenten Kohlenstoff enthalten, schliessen sich eine Anzahl Säuren an.

Die Acrylsäure, $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$, welche zu dem Allylkohol, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, in derselben Beziehung steht, in welcher sich Propionsäure, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$, zu Propylalkohol, $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$, befindet, ist eine derartige trivalente einbasische Säure. Mit Wasserstoff im Entstehungsmomente verwandelt sich dieselbe in Propionsäure, indem das eine Atom bivalenter Kohlenstoff in derselben quadrivalent wird.



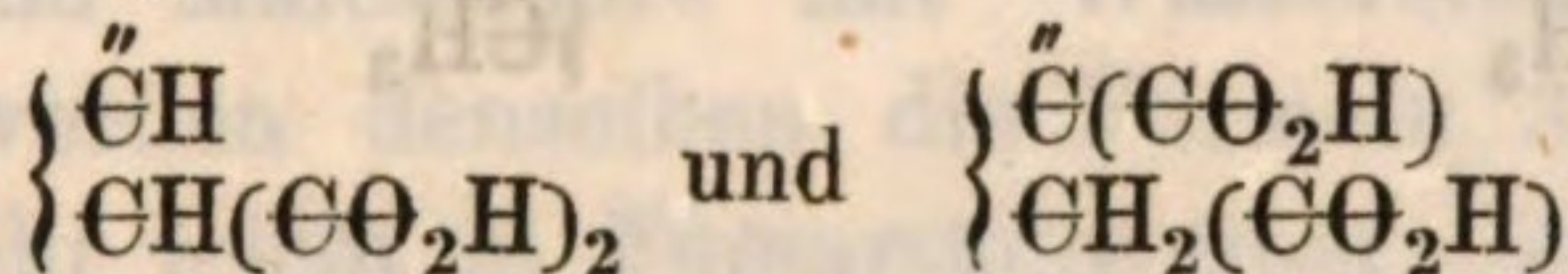
Acrylsäure

Propionsäure

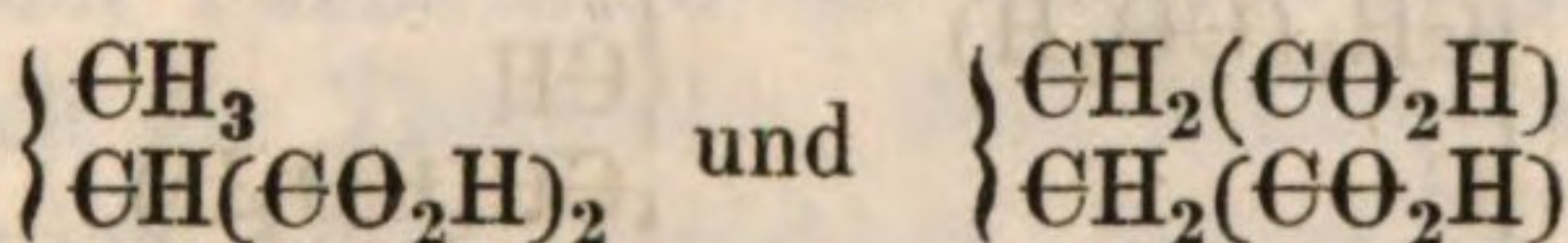
Zu dem Allylkohol und der Acrylsäure gehört als Aldehyd das Acrolein, $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}$, dasselbe scheint zwei Atome bivalenten Kohlenstoff zu enthalten, es verbindet sich mit vier Atomen Wasserstoff und geht leicht in isomere und polymere Modificationen über.

Unter den polyvalenten Säuren finden sich gleichfalls solche, welche bivalenten Kohlenstoff enthalten. Mehrere derselben sind in isomeren Formen bekannt. Die Formel $\text{C}_2\text{H}_2(\text{CO}_2\text{H})_2$ kommt z. B. zwei verschiedenen Säuren zu, der Fumar- und Maleinsäure. Dieselben gehen durch Aufnahme von zwei Atomen Wasserstoff in identische Producte über, aus beiden Säuren entsteht Bernsteinsäure.

Unter den Voraussetzungen, dass der Kohlenstoff nur zwei oder vier Affinitäten äussern könne, dann, dass in der Fumar- und Maleinsäure die Kohlenstoffatome sich nur einfach binden, und dass diese Säuren Kohlensäurereste enthalten, ergeben sich für dieselben zwei verschiedene Formeln als möglich.



Durch Aufnahme von Wasserstoff würden aus Säuren dieser Constitution zwei isomere Bernsteinsäuren entstehen.



Aethylidenbernsteinsäure Aethylenbernsteinsäure.

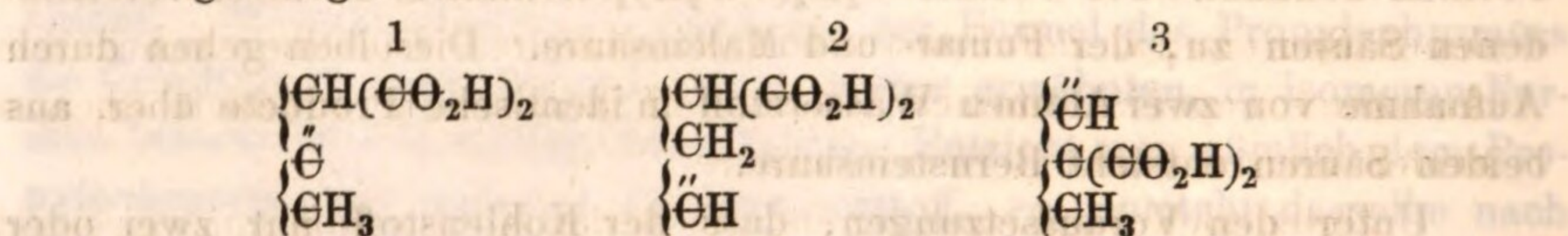
Vorausgesetzt, dass die Fumar- und Maleinsäure den oben angegebenen Bedingungen entsprechen, können sie keine identische gesättigte Wasserstoffverbindungen liefern. Wenn ihre Isomerie dadurch bedingt ist, dass das eine oder das andere Atom des Kohlenstoffs, welches nicht an Sauerstoff gebunden ist, bivalent oder quadrivalent ist, wenn sie also in gleicher Weise aber symmetrisch aufgebaute Molecule vorstellen, oder wenn die Bindung der Kohlensäurereste durch die starken oder die schwachen Affinitäten des Kohlenstoffs in denselben stattfindet, so würden diese Verhältnisse sich auch in den gesättigten Säuren noch vorfinden und würden dieselben dann nicht identisch, sondern [nur isomer sein können, falls hierdurch überhaupt Isomerie bedingt sein kann.

Aehnliche Verhältnisse, wie bei der Fumar- und Maleinsäure finden

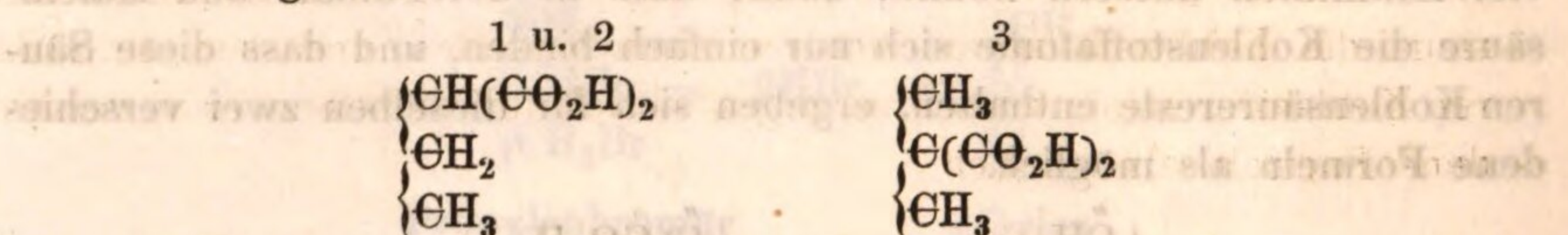
sich bei der Citracon- Itacon- und Mesaconsäure. Ihre Zusammensetzung wird durch die Formel $C_3H_4(CO_2H)_2$ ausgedrückt, sie gehen sämtlich durch Aufnahme von Wasserstoff in Brenzweinsäure über. Bei den Annahmen, welche in Betreff der Valenz des Kohlenstoffs, der Bindungsweise desselben und der Constitution der Säuren gemacht worden sind, scheinen für die allgemeine Formel der drei genannten isomeren nicht gesättigten Säuren nicht weniger als sieben aufgelöste Formeln möglich. In dreien derselben sind die Kohlensäurereste an ein und demselben Kohlenstoffatome angelagert, in den vier anderen ist je ein Kohlensäurerest von verschiedenen Kohlenstoffatomen gebunden. Zwei Säuren der ersten Klasse würden identische gesättigte Wasserstoffverbindungen liefern; die gesättigte Säure, welche der dritten Formel entspricht, würde eine verschiedene sein. Von der zweiten Klasse würden je zwei Formen identische gesättigte Säuren mit Wasserstoff bilden. Die folgenden Formeln zeigen dieses.

1. Klasse.

Ungesättigte Säuren:

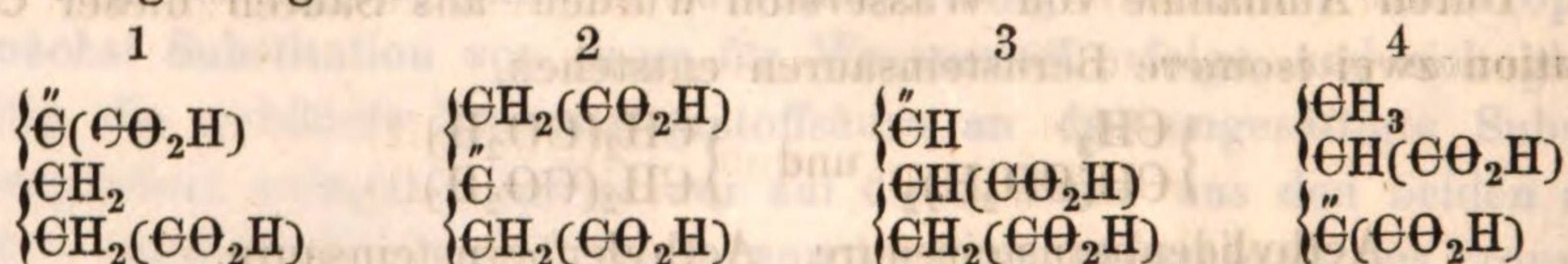


Gesättigte Säuren:

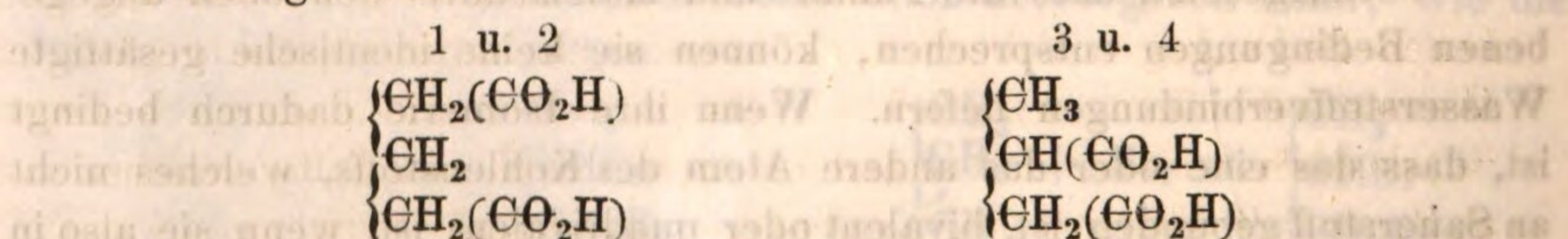


2. Klasse.

Ungesättigte Säuren:



Gesättigte Säuren:

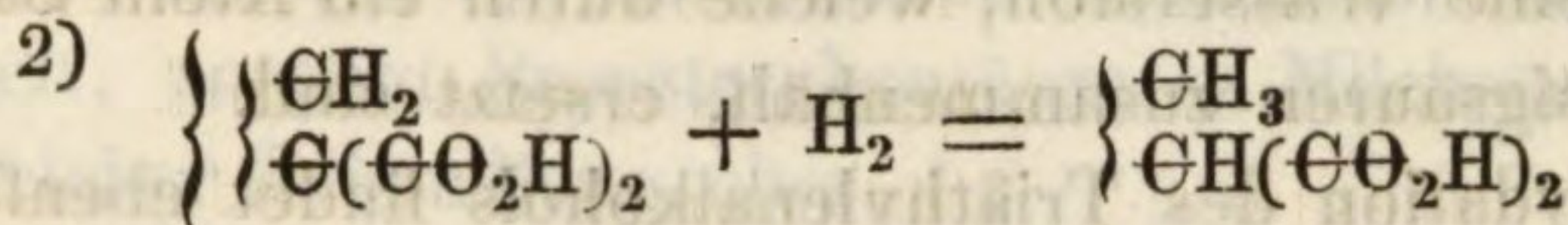
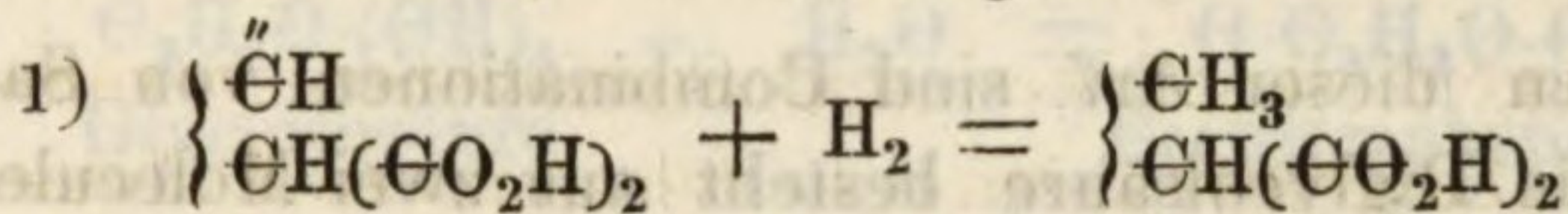


Dieses Rechenexempel zeigt wie gross schon bei nur fünf Atomen Kohlenstoff bei den Bicarbonsäuren die Zahl der Isomerieen sein kann. Mit der Anzahl der Kohlenstoffatome steigt die Zahl der möglichen Fälle von Isomerie in starker Progression.

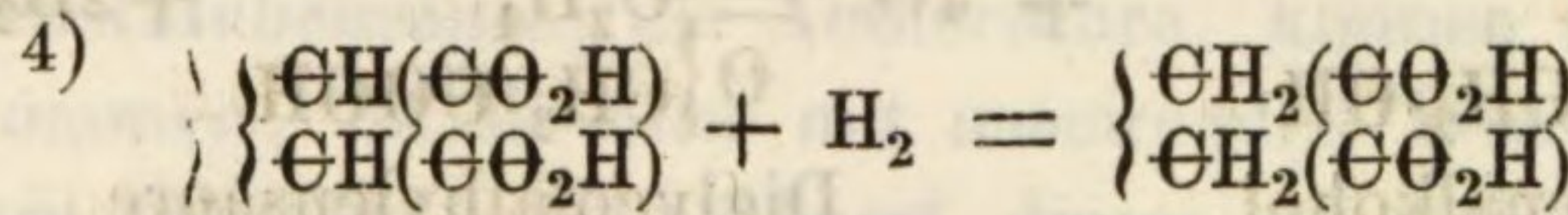
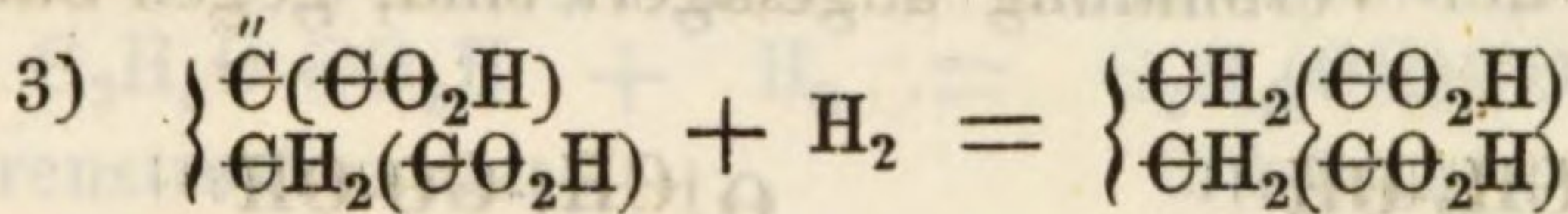
Eine Rechnung, welche uns zeigt, wie viele solcher Fälle unter gewissen Voraussetzungen möglich sind, hat den Nutzen, darauf aufmerksam zu machen, dass z. B. Fumar- und Maleinsäure unter eben die-

sen Bedingungen keine identischen gesättigten Säuren mit Wasserstoff liefern können, und dass die drei isomeren Brenzcitronensäuren unter diesen Bedingungen wenigstens zwei verschiedene gesättigte Säuren mit Wasserstoff geben müssen.

Wenn jedoch entweder in der Malein- oder in der Fumarsäure zwei Atome Kohlenstoff doppelt gebunden vorhanden sind, und wenn die doppelte Bindung durch nascirenden Wasserstoff aufgehoben werden kann, so ist es möglich, dass aus zwei verschiedenen Säuren von der Zusammensetzung der genannten Säuren identische Producte durch Aufnahme von Wasserstoff entstehen, wie die folgenden Formeln zeigen.



Aethylidenbernsteinsäure



Aethylenbernsteinsäure.

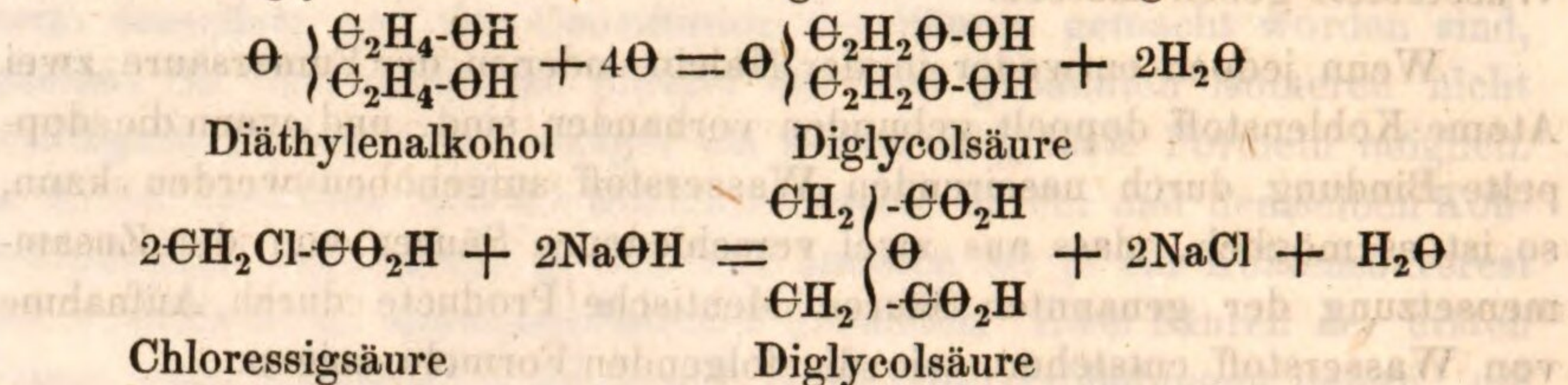
Da Fumar- und Maleinsäure mit Wasserstoff Aethylenbernsteinsäure liefern, so werden denselben die Formeln 3 und 4 zukommen. Maleinsäure geht sehr leicht in Fumarsäure über, es erklärt sich dieses durch das Thätigwerden von ruhenden Affinitäten, wenn der Maleinsäure die Formel 3 und der Fumarsäure die Formel 4 zukommt. Mit diesen Formeln befindet sich die Thatsache, dass Malein- und Fumarsäure mit Brom verschiedenartige Aditionsproducte liefern in schönster Uebereinstimmung.

In derselben Weise könnten Säuren von der Zusammensetzung der Citraconsäure doppelt gebundene Kohlenstoffatome enthalten, und es würden aus diesen Säuren, wenn die doppelte Bindung aufgehoben wird und Wasserstoff hinzutritt, gesättigte Säuren entstehen, welche identisch mit den Säuren sind, welche aus den ungesättigten Säuren der verschiedenen Formen durch Aufnahme von Wasserstoff entstehen können.

Säuren von eigenthümlicher Constitution entstehen bei der Oxydation der gemischten Aetheralkohole oder auch, als Nebenproducte, bei

der Einwirkung von Natronlauge auf Haloidsstitutions - Producte der Säuren.

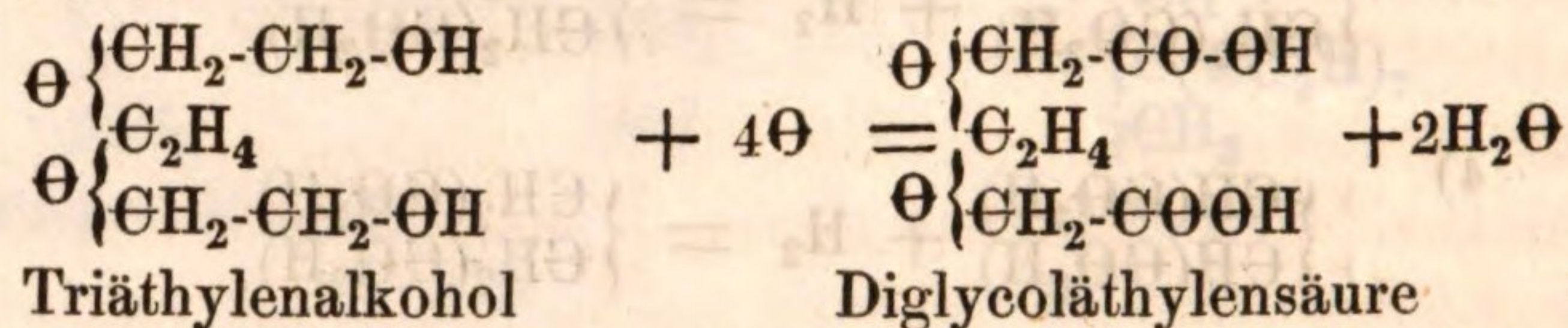
Aus Diäthylenalkohol und ebenfalls aus Chloressigsäure entsteht z. B. die Diglycolsäure nach den folgenden Gleichungen.



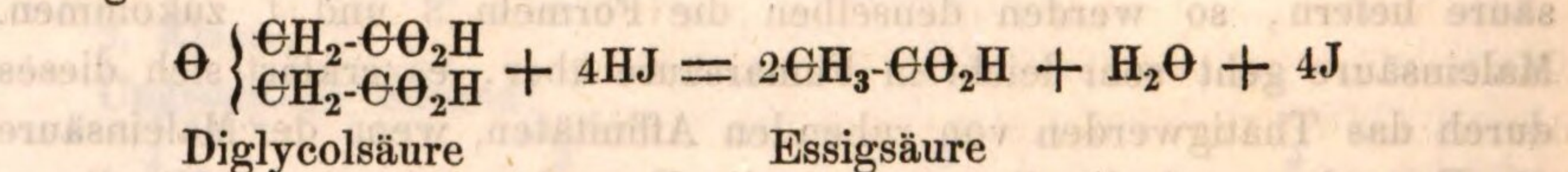
Verbindungen dieser Art sind Combinationen von Sauerstoffäther und Säuren. Die Diglycolsäure besteht aus zwei Molecule Essigsäure, weniger zwei Atome Wasserstoff, welche durch ein Atom Sauerstoff, das die Reste der Essigsäuren zusammenhält, ersetzt sind.

Bei der Oxydation des Triäthylenalkohols findet ebenfalls ein Austausch der Wasserstoffatome, welche direct an die alkoholbildenden Kohlenstoffatome der Verbindung angelagert sind, gegen Sauerstoff statt.

Man hat:



Wird Diglycolsäure mit Jodwasserstoff erhitzt, so bilden sich Essigsäure und Wasser unter Ausscheidung von Jod nach der folgenden Gleichung.



Sauerstoffäther, welcher nicht mit einem Kohlensäurerest verbunden ist, gibt unter denselben Verhältnissen Jodäther ¹⁾).

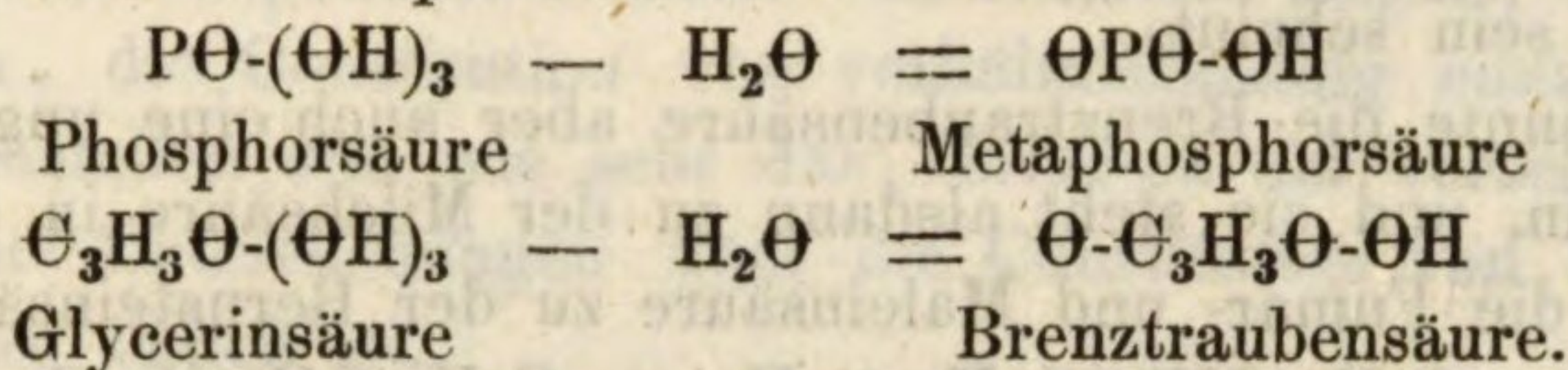
Man kann die Diglycolsäure mit der Pyrophosphorsäure, $(\text{H}\Theta)_2\text{-P}\Theta\text{-}\Theta\text{-P}\Theta\text{-(}\Theta\text{H)}_2$, vergleichen, indem auch in dieser Verbindung zwei Reste durch ein Atom Sauerstoff verbunden sind.

Der Theil der Diglycolsäure, welcher einen Aether vorstellt, zeigt Aehnlichkeit mit dem gewöhnlichen Aether. Aber eine Säure, welche aus einem trivalenten Kohlenwasserstoff, aus einem Kohlensäurerest und

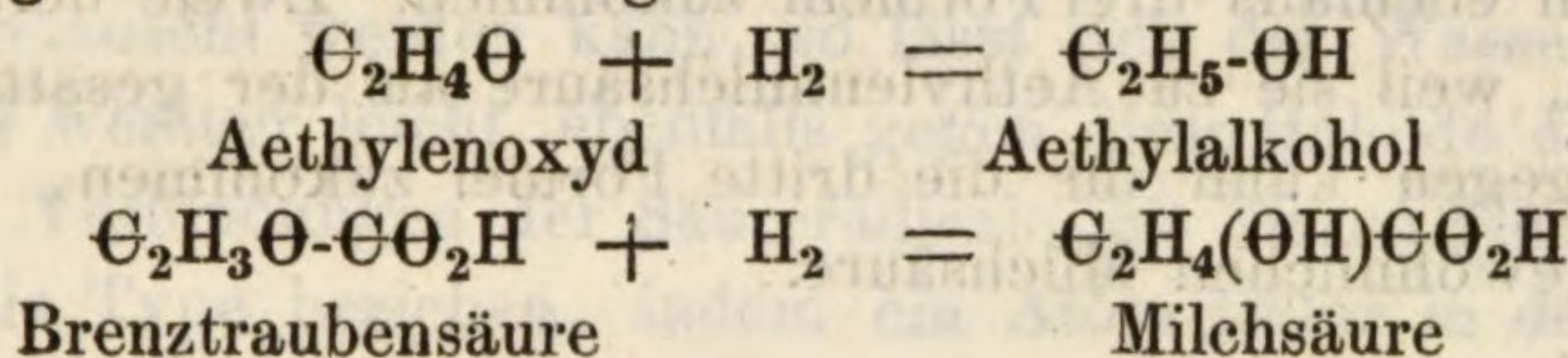
1) Die Spaltung der Diglycolsäure in zwei Molecule Essigsäure spricht für die früher ausgesprochene Vermuthung (S. 90), dass die Polyglycole Verbindungen ähnlicher Art, wie einige Zucker sind, in dem z. B. Rohrzucker und Milhzucker $(\text{H}\Theta)_5\text{-C}_6\text{H}_5\text{-}\Theta\text{-C}_6\text{H}_5\text{-(}\Theta\text{H)}_5$ beim Erhitzen mit verdünnten Säuren unter Aufnahme von Wasser in zwei Molecule (Dentrose und Levulose oder Lactose) zerfallen.

einem Atome Sauerstoff besteht, würde die Combination einer Säure und eines Aethers, welcher sich mit dem Aethylenoxyde vergleichen lässt vorstellen. Ihr Verhalten müsste demjenigen der Säuren [und demjenigen der Aether, in welchen der Sauerstoff nicht als Binder zweier Gruppen vorhanden ist, entsprechen.

Eine Säure dieser Art könnte z. B. die Brenztraubensäure sein. Sie entsteht aus der Glycerinsäure bei der trocknen Destillation, und sie steht zu dieser Säure in einer ähnlichen Beziehung wie die Metaphosphorsäure zu der gewöhnlichen Phosphorsäure.

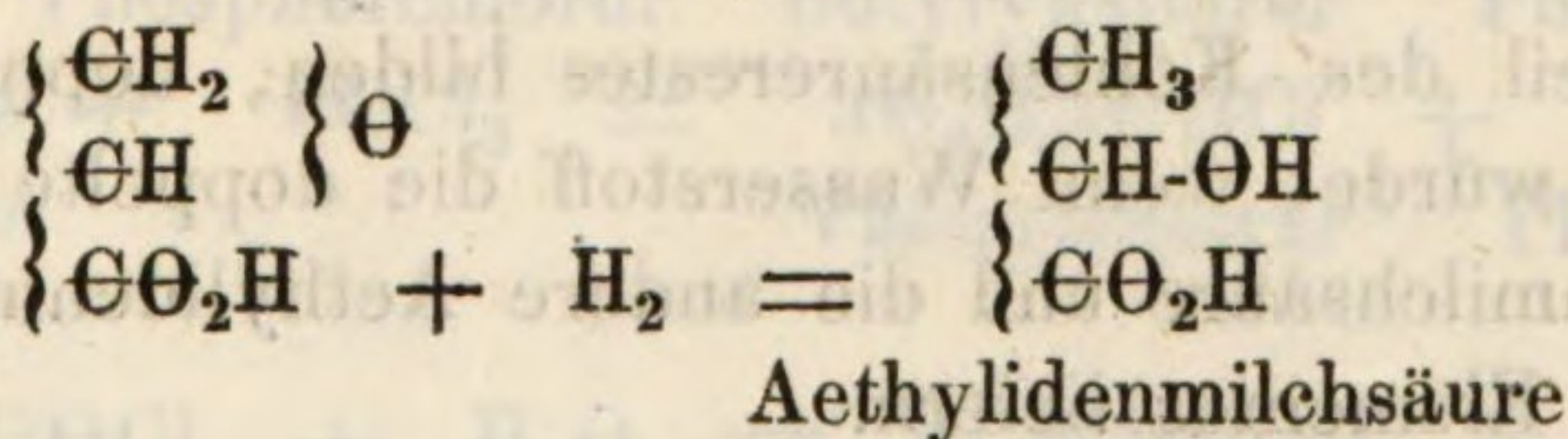
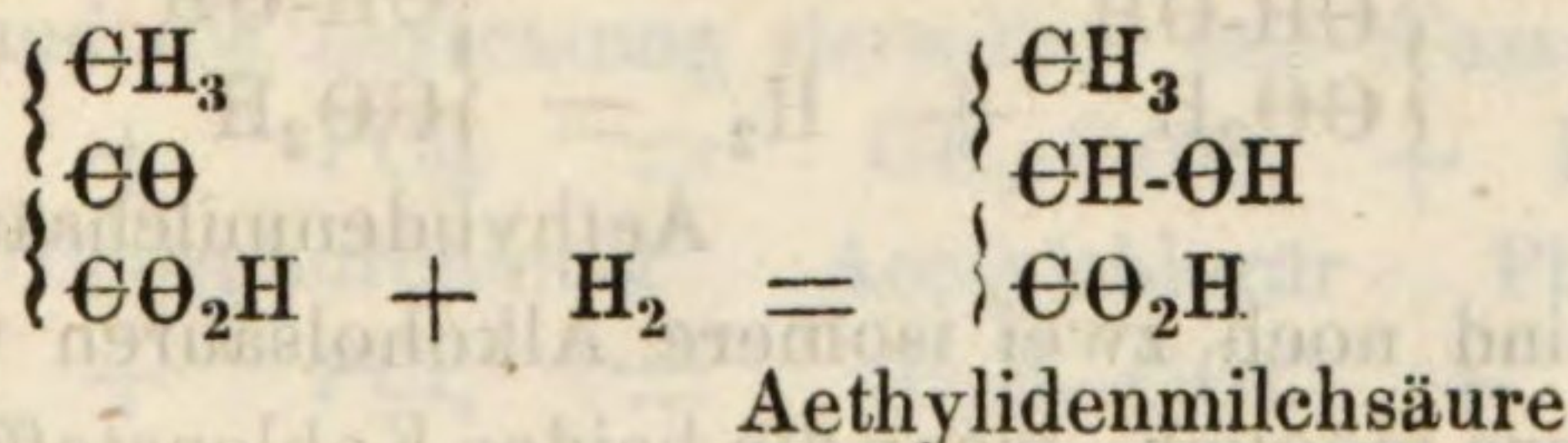
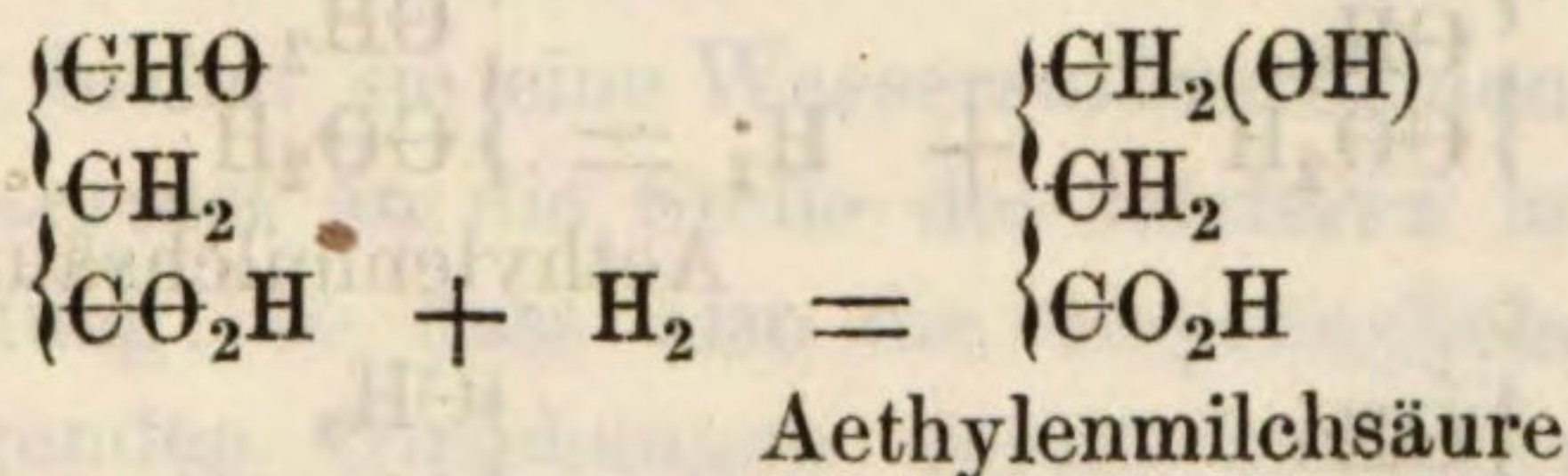


Wie Aethylenoxyd mit nascirenden Wasserstoff sich in Aethylalkohol verwandelt, so geht Brenztraubensäure in Milchsäure, eine Alkoholsäure, bei gleicher Behandlung über.



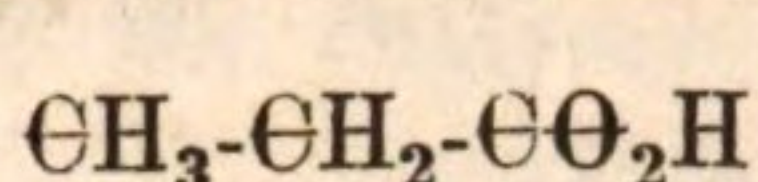
Der Brenztraubensäure, als Aethersäure, können drei verschiedene Formeln zukommen, da sie aber mit nascirenden Wasserstoff in Aethylenmilchsäure übergeht, so schliesst dieses eine der möglichen Formen aus.

Es würden entstehen aus Aethersäuren der Formel:

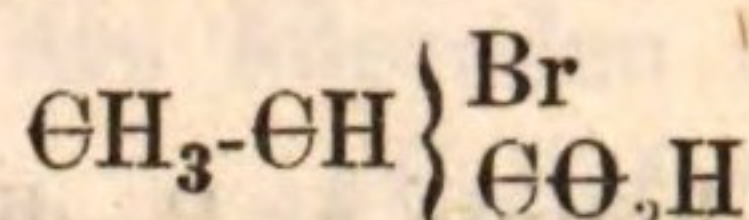


Bei der letzten Gleichung ist angenommen, dass wenn das Sauerstoffatom, welches durch zwei Atome Kohlenstoff gebunden ist, sich verschiebt, es an das Kohlenstoffatom, welches den Kohlenrärerest bindet, tritt. Dieses ist wahrscheinlich der Fall, indem auch, wenn Brom auf Propionsäure einwirkt, dieses negativere Element Wasserstoff bei

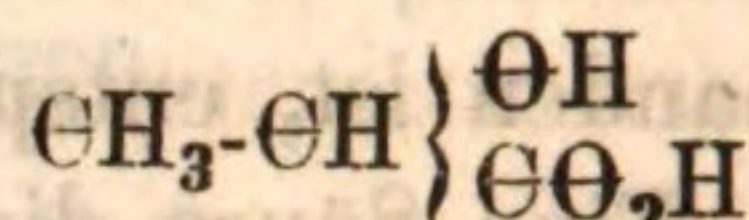
dem Kohlenstoffatome substituiert, welches als Binder des Kohlensäurerestes und der Gruppe CH_3 in der Propionsäure fungirt. Aus Brompropionsäure entsteht nämlich Aethylidenmilchsäure, wenn das Haloid gegen Wasserrest vertauscht wird.



Propionsäure



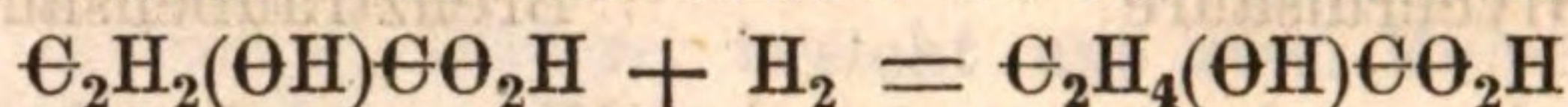
Brompropionsäure



Aethylidenmilchsäure

Aethylenmilchsäure verwandelt sich beim Erhitzen in das Anhydrid der Aethylidenmilchsäure, welche von den beiden die stabilere Verbindung zu sein scheint.

Es könnte die Brenztraubensäure aber auch eine ungesättigte Alkoholsäure sein, und sie steht alsdann zu der Milchsäure in der Beziehung, in welcher die Fumar- und Maleinsäure zu der Bernsteinsäure stehen.

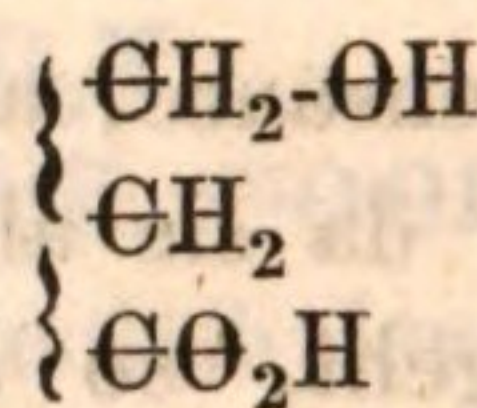
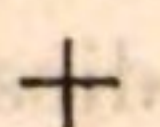
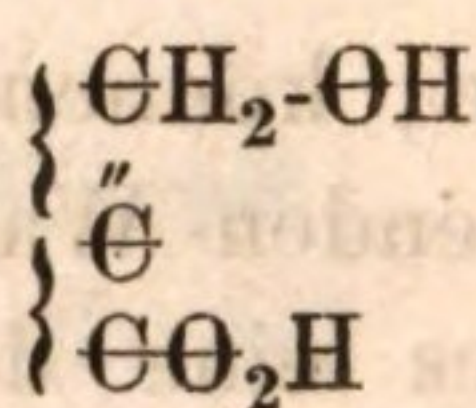


Brenztraubensäure

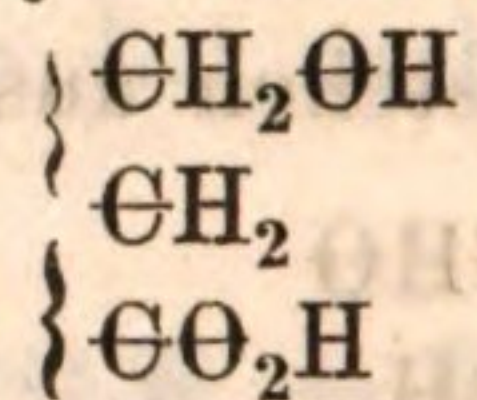
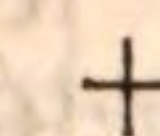
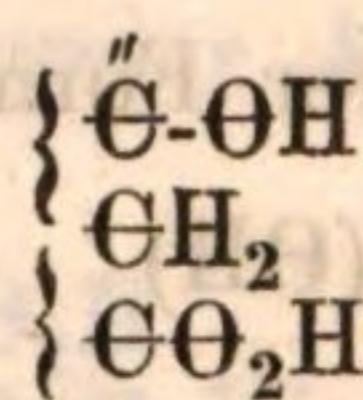
Milchsäure.

Der Brenztraubensäure als Alkoholsäure mit freien Affinitäten aufgefasst, können ebenfalls drei Formeln zukommen. Zweie derselben sind ausgeschlossen, weil sie zu Aethylenmilchsäure als der gesättigten Säure hinführen, dagegen kann ihr die dritte Formel zukommen, denn diese führt zu der gewöhnlichen Milchsäure.

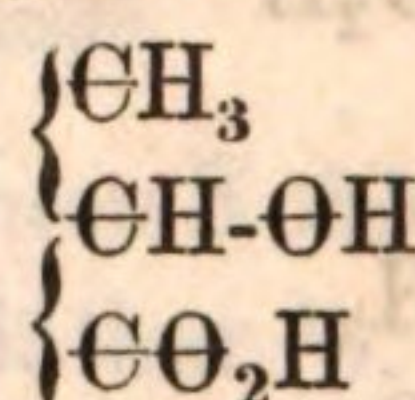
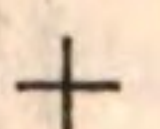
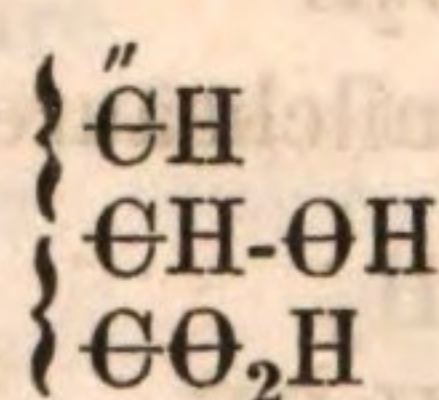
Man hat:



Aethylenmilchsäure



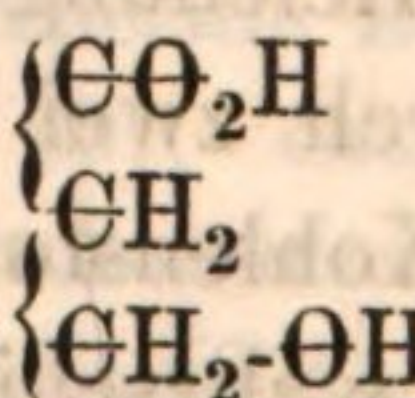
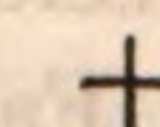
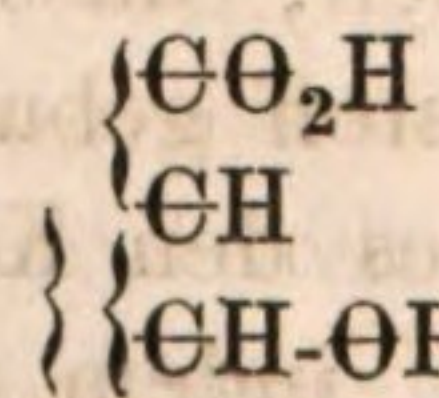
Aethylenmilchsäure



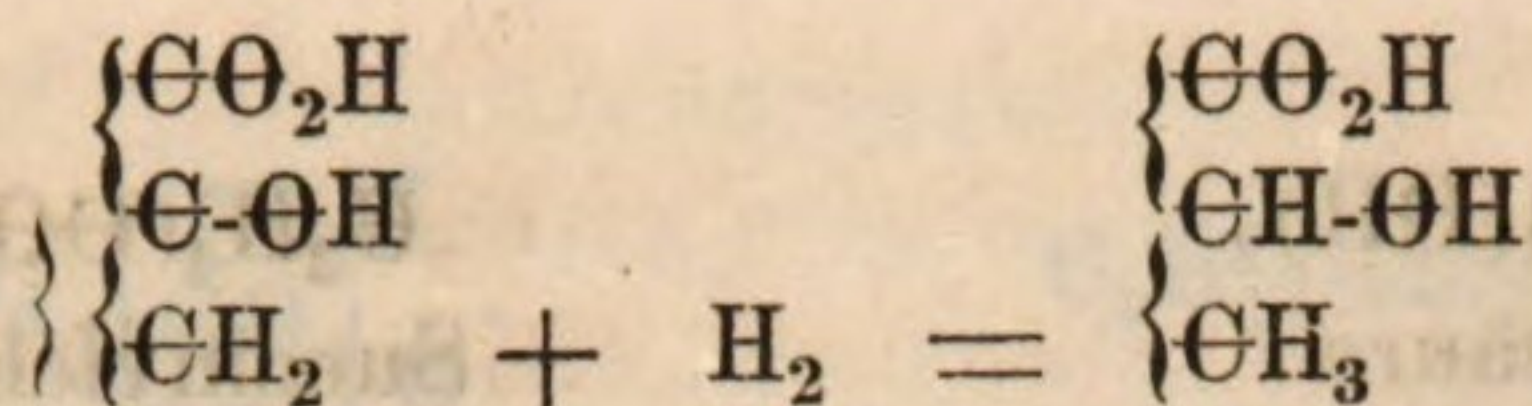
Aethylidenmilchsäure.

Endlich sind noch zwei isomere Alkoholsäuren von der Formel der Brenztraubensäure möglich, wenn die beiden Kohlenstoffatome, welche keinen Bestandtheil des Kohlensäurerestes bilden, doppelt gebunden sind, eine derselben würde, wenn Wasserstoff die doppelte Bindung aufheben kann, Aethylenmilchsäure und die andere Aethylidenmilchsäure mit zwei Atomen dieses Elementes liefern.

Man hat:



Aethylenmilchsäure

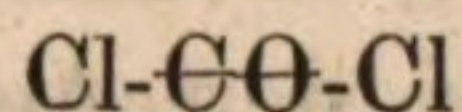


Aethylidenmilchsäure

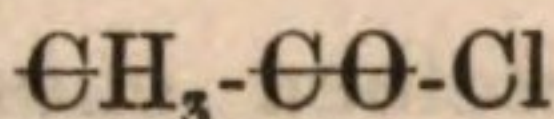
Hiernach würden vier verschiedene Säuren von der Formel der Brenztraubensäure mit Wasserstoff Aethylidenmilchsäure liefern können. Welche von diesen Formeln der Brenztraubensäure zukommt ist noch unentschieden.

Die zuletzt besprochenen Fälle von Isomerie zeigen, wie schwierig es sein kann, die Constitution von verhältnissmässig einfachen Verbindungen festzustellen und wie sehr das Verhalten der verschiedenen Körperklassen bei Untersuchungen über die Constitution von Verbindungen in Betracht zu ziehen ist.

Wie bei den Alkoholen der Wasserrest gegen Chlor, Brom, Jod etc. ausgetauscht werden kann, so lässt sich der Wasserrest der Säuren allerdings weniger leicht, ebenfalls gegen diese Haloide austauschen. Man kann die Verbindungen der Säureradiale mit diesen Elementen auf Phosgengas als Type beziehen, indem ein Atom Chlor in dem Chlorkohlenoxyd durch Kohlenwasserstoff substituirt erscheint.



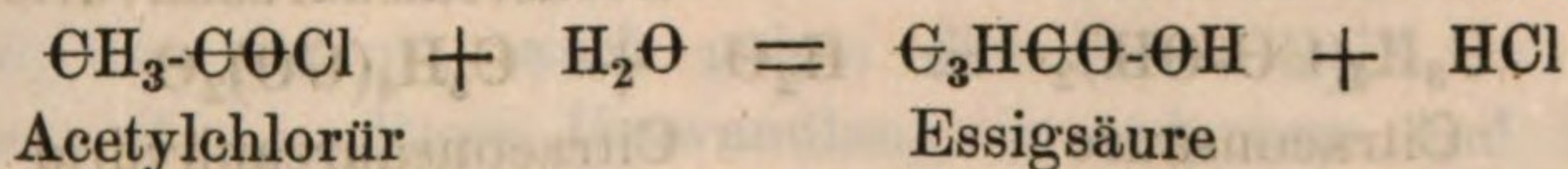
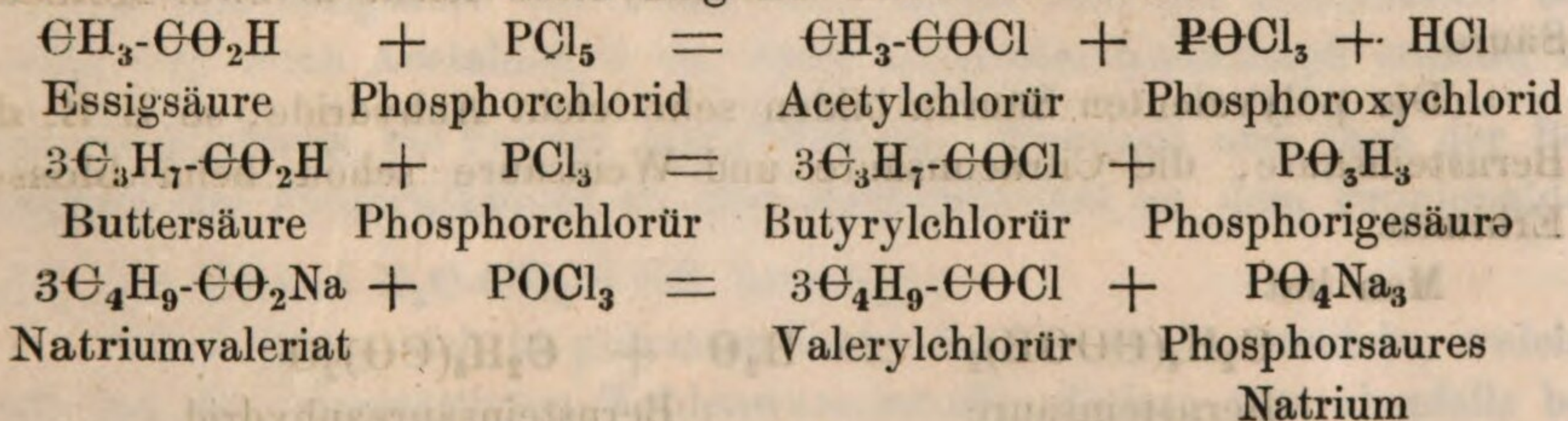
Phosgengas



Acetylchlorür

Diese Verbindungen zersetzen sich mit grosser Begierde und sie dienen daher zur Darstellung mannigfaltiger Producte, welche das Radical der betreffenden Säure enthalten.

Mit Wasser bilden sie eine Wasserstoffverbindung des Halogens und es tritt der Wasserrest an die Stelle des letzteren mit dem Radicale der Säure in Verbindung, so dass also die ursprüngliche Säure wieder entsteht. Die folgenden Gleichungen veranschaulichen die Bildung von Säurechlorüren und die Zersetzung derselben mit Wasser.

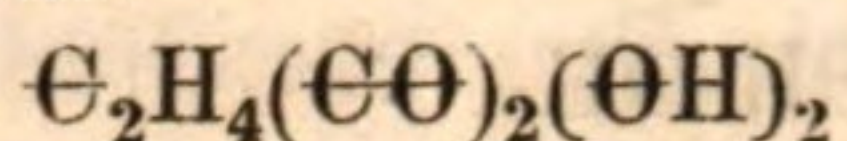


Acetylchlorür

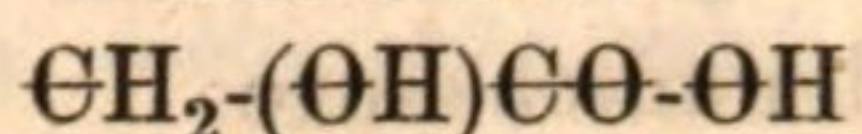
Essigsäure

Die mehrbasischen Säuren und die Alkoholsäuren liefern auf analoge Weise ebenfalls Chlorüre etc. ihrer Radiale.

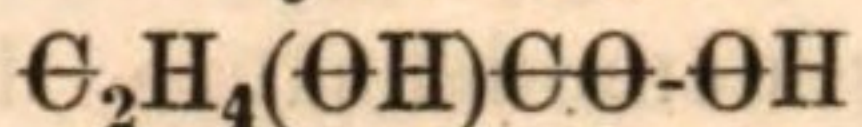
Man hat:



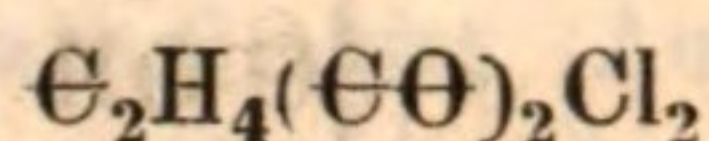
Bernsteinsäure



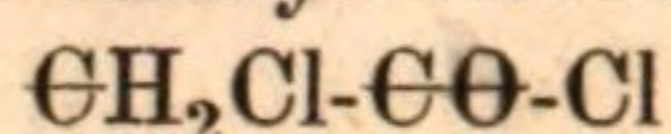
Glycolsäure



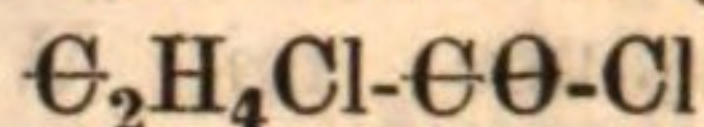
Milchsäure



Succinylchlorür



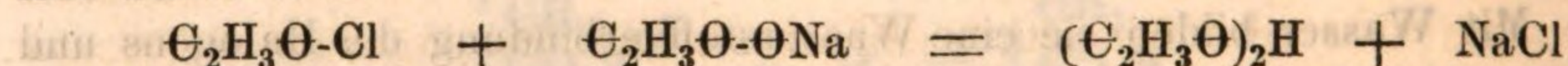
Chlorid der Chloressigsäure



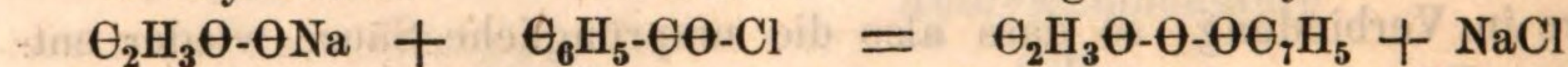
Chlorid der Chlorpropionsäure.

Die Chloride der gechlorten Säuren lassen sich auch bezeichnen die Combinationen von Alkoholchlorüre und Säurechlorüre. Sie tauschen als beiden Haloidatome nicht mit gleicher Leichtigkeit gegen Wasserrest aus, indem das Atom, welches als in Verbindung mit dem substituirten Säureradical befindlich angesehen wird, leichter abgegeben wird als das andere Atom, als dasjenige, welches als im Säureradical enthalten angenommen wird. Doch erfolgt der Austausch desselben gegen Wasserrest leichter als der Austausch des Haloids bei einem entsprechenden Aether, welcher sich nicht in Verbindung mit einem Kohlensäurerest befindet, erfolgt.

Wird in einer einbasischen Säure das Atom Wasserstoff des Wasserrestes durch ein zweites Säureradical ersetzt, so entstehen die Säureanhydride. Dieselben entsprechen vollständig den Aethern, man hat solche, welche zweimal dasselbe Radical enthalten und solche, welche verschiedene Radicale enthalten. Sie entstehen durch die Einwirkung der Chlorüre, Bromüre oder Jodüre der Säureradical auf trocknes Salz eine Säure z. B.



Acetylchlorür Natriumacetat Essigsäureanhydrid.

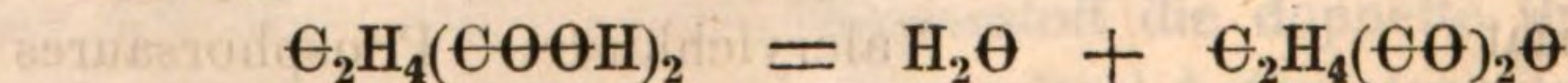


Natriumacetat Benzoylchlorid Acetylbenzoylanhydrid.

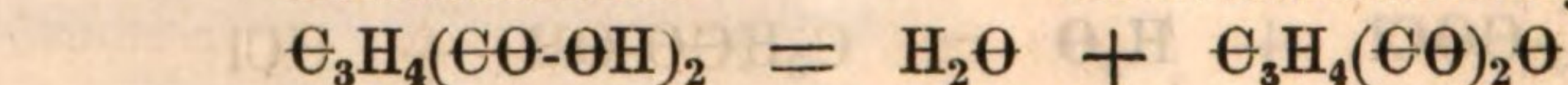
Mit Wasser zersetzen sich die Anhydride leicht in zwei Molecule Säure.

Die polyvalenten Säuren bilden sehr leicht Anhydride, so z. B. die Bernsteinsäure, die Citraconsäure und Weinsäure schon beim blossen Erhitzen.

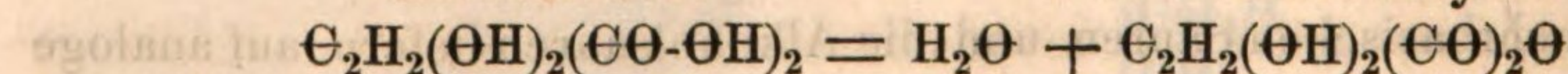
Man hat:



Bernsteinsäure Bernsteinsäureanhydrid



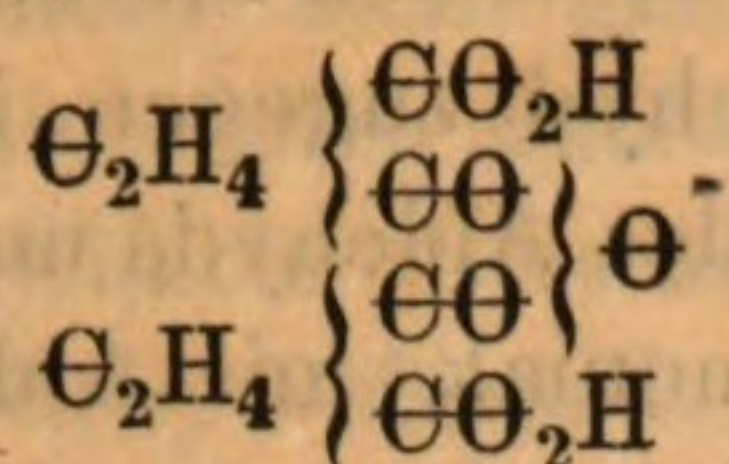
Citraconsäure Citraconsäureanhydrid



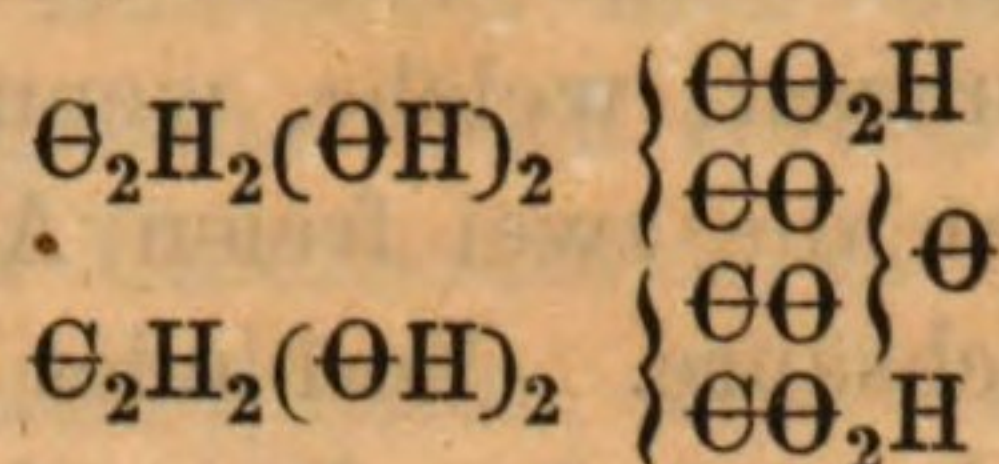
Weinsäure Weinsäureanhydrid

Von der Bernsteinsäure und Weinsäure sind eigenthümliche Combinationen von Säuren und Säureanhydride bekannt.

Man hat:



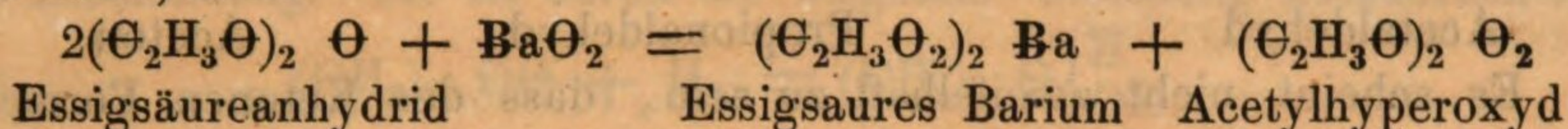
Dibernsteinsäure



Diweinsäure

Unter Aufnahme von Wasser gehen diese Anhydride mit grosser Leichtigkeit in die ursprünglichen Säuren über. Das Verhalten derselben beim Erhitzen und das ihrer Anhydride gegen Wasser entspricht vollständig dem Verhalten des Kalkhydrates und des gebrannten Kalkes unter gleichen Umständen.

Hyperoxyde der Säureradicale entstehen durch die Einwirkung von Bariumhyperoxyd auf Säureanhydride oder auf die Chlorüre von Säureradicale, z. B.



Essigsäureanhydrid

Essigsaures Barium

Acetylhyperoxyd

Dieselben sind leicht zersetzbar und kräftig oxydirende Substanzen, welche vielleicht quadrivalenten Sauerstoff enthalten.

Das Entstehen der Aldehyde, ihr Uebergang in Säuren und die Rückbildung der Alkohole aus denselben ist schon erwähnt worden. Dieselben besitzen sehr merkwürdige Eigenschaften und sind vielfach mit anderen bekannten Körpern isomer. So haben Acetaldehyd und Aethylenoxyd bei wesentlich verschiedenen Eigenschaften, dieselbe Zusammensetzung. Dasselbe Verhältniss findet sich bei Propionaldehyd, Aceton, Allylalkohol und Propylenoxyd.

Da sich die Constitution einiger dieser Verbindungen darlegen lässt, so soll dieses in dem Folgenden geschehen.

Wenn Essigsäure aus Methyl und einem Rest der Kohlensäure besteht, und wenn Acetaldehyd ein Atom bivalenten Kohlenstoff enthält, so kommt letzterem die Formel $\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{''}}{\text{C}}-\Theta\text{H}$ zu. Hiernach und nach der Beziehung des Propylalkohols zu dem Aethylalkohol ist dem Propionaldehyd die Formel $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\overset{\text{''}}{\text{C}}-\Theta\text{H}$ beizulegen.

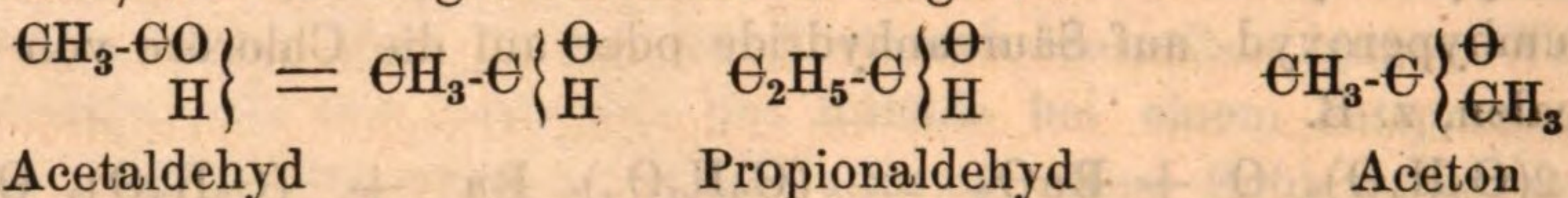
Die Neigung sich in polymere Verbindungen zu verwandeln, welche sich bei den ungesättigten Kohlenwasserstoffen findet, tritt ebenfalls bei den Aldehyden hervor, auch gehen dieselben leicht in isomere Modificationen über. Diese Umwandlung in polymere und isomere Formen ist verständlich, wenn in den Aldehyden bivalenter Kohlenstoff angenommen wird.

Die Aldehyde verhalten sich in der That wie bivalente Radicale.

Schon früher wurde die Synthese der Aethylidenmilchsäure aus

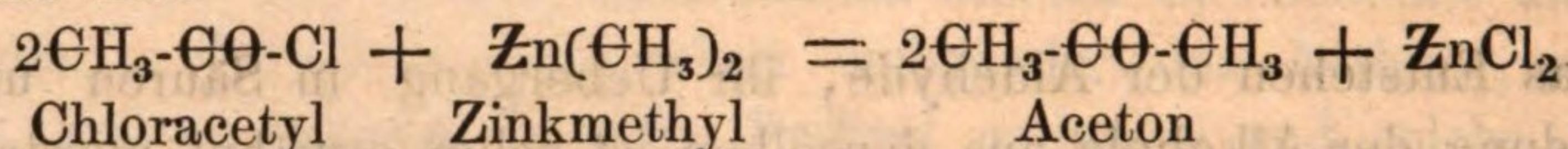
Aldehyd, Blausäure und Wasser besprochen; es treten hierbei Wasserstoff und Kohlensäurerest, welche, wenn kein Aldehyd zugegen ist, Ameisensäure bilden, an die zwei freien Affinitäten des Aldehyds und bilden mit demselben Milchsäure. Verbindet sich Ammoniak mit Aldehyd zu Aldehydammoniak, so treten die zwei freien Affinitäten jeder dieser Substanzen in Wirksamkeit. Und so erklärt sich durch die Annahme von einem Atom bivalenten Kohlenstoff im Aldehyd das Entstehen der zahlreichen Derivate desselben auf die einfachste Weise.

Nach der gewöhnlich angenommenen Ansicht über die Constitution der Aldehyde sind dieselben gesättigte Verbindungen, welche auf den Wasserstofftypus bezogen werden. Die Gruppierung der Bestandtheile der Aldehyde ist nach dieser Auffassung analog derjenigen der Bestandtheile der Ketone, wie die folgenden Formeln zeigen.



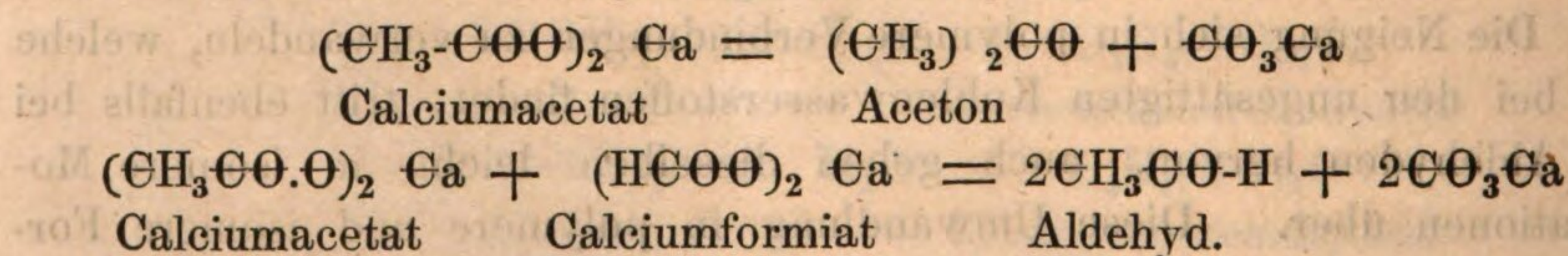
Es scheint nicht zweifelhaft zu sein, dass den Ketonen Formeln dieser Art zukommen, vorzüglich spricht hierfür die Synthese derselben bei der Einwirkung von Chlorid der Säureradicale auf die Zinkverbindungen von Alkoholradicalen.

Man hat:



Ketone entstehen ebenfalls bei der trocknen Destillation von Salzen der fetten Säuren, indem zwei Alkoholradicale derselben mit Kohlenoxyd zusammentreten. Werden gemischte Salze der trocknen Destillation unterworfen, so tritt nicht immer das gleiche Alkoholradical zwei Mal in den entstehenden Keton ein, sondern es können auch zwei verschiedene Alkoholradicale mit Kohlenoxyd zu einem Keton zusammentreten, und wenn eines der Salze, welche der trocknen Destillation unterworfen worden sind, ameisensaures Salz war, also ein Salz, in dem das Alkoholradical der übrigen fetten Säuren durch Wasserstoff substituiert ist, so entsteht Aldehyd. Hieraus scheint zu folgen, dass die Ketone und Aldehyde eine analoge Constitution besitzen müssen.

Der Vorgang bei der trocknen Destillation der Salze der fetten Säuren wird durch die folgenden Gleichungen veranschaulicht.

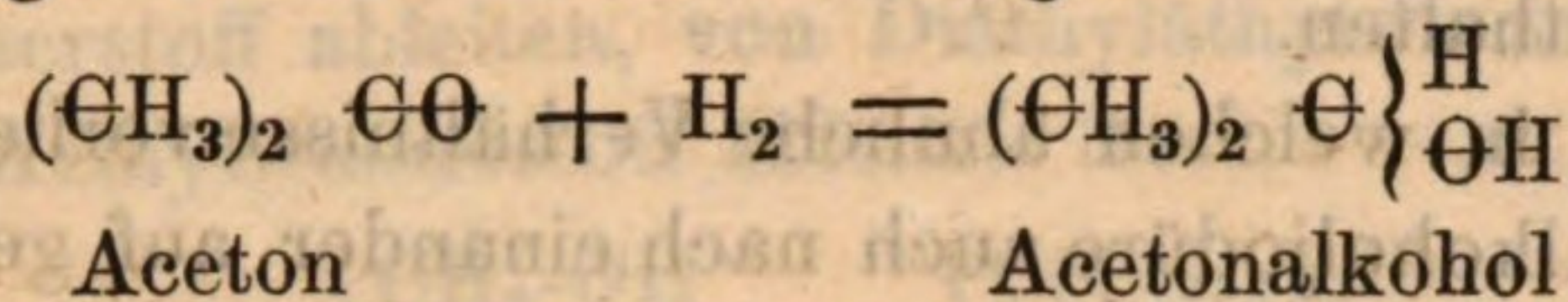


Gegen die aus dieser Bildung der Aldehyde gezogene Folgerung, dass die Constitution derselben analog derjenigen der Ketone sei, könnte bemerkt werden, dass der Vorgang bei der trocknen Destillation, wie das Auftreten einer grossen Menge Nebenproducte zeigt, ein sehr verwickel-

ter ist und daher nicht geeignet sei, Aufschluss über die Constitution der dabei entstehenden Substanzen zu geben. Doch spricht die vor kurzer Zeit ausgeführte Umwandlung des Chlorbenzoyls in Benzylalkohol (durch das Aldehyd desselben) entschieden dafür, dass den Aldehyden und den Haloidverbindungen der Säureradiale eine analoge Constitution zuzuerkennen ist.

Jedenfalls besitzen die Aldehyde eine grössere Beweglichkeit ihrer Bestandtheile, als sich bei den Ketonen findet, obgleich auch von diesen Erscheinungen bekannt sind, welche auf freie Affinitäten, oder wie es wahrscheinlicher ist, auf eine Verschiebbarkeit des Sauerstoffs, wie sich eine solche bei dem einen Atome Sauerstoff der Anhydride der zweiwerthigen Säuren findet, beruhen mögen.

Die Umwandlung des Acetons durch Addition von Wasserstoff in einen Alkohol, welcher isomer ist mit dem Propylalkohol, ist eine solche Erscheinung. Sie ist durch die folgende Gleichung auszudrücken.

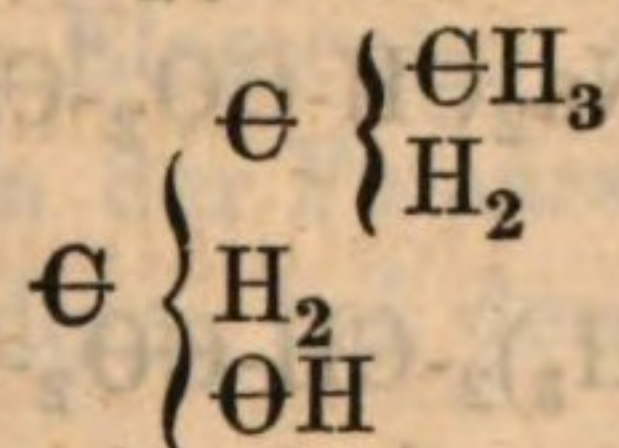


Indem der Sauerstoff des Acetons Verschiebung erleidet, werden zwei Affinitäten frei, und indem dieselben durch Wasserstoff gesättigt werden, entsteht Acetonalkohol.

Bei der Oxydation geht dieser Pseudoalkohol wieder in Aceton über, wohingegen Propylalkohol hierbei Propylaldehyd und Propionsäure liefert.

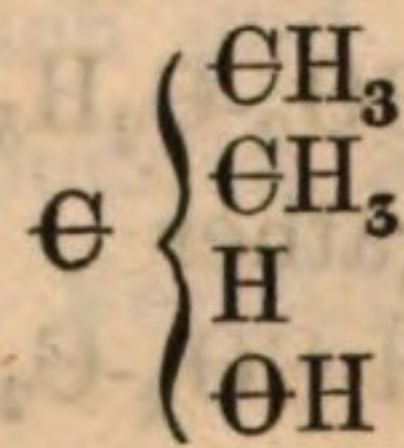
Die Verschiedenheit in der Constitution dieser beiden isomeren Verbindungen lässt sich durch die folgenden Formeln bildlich darstellen.

Propylalkohol



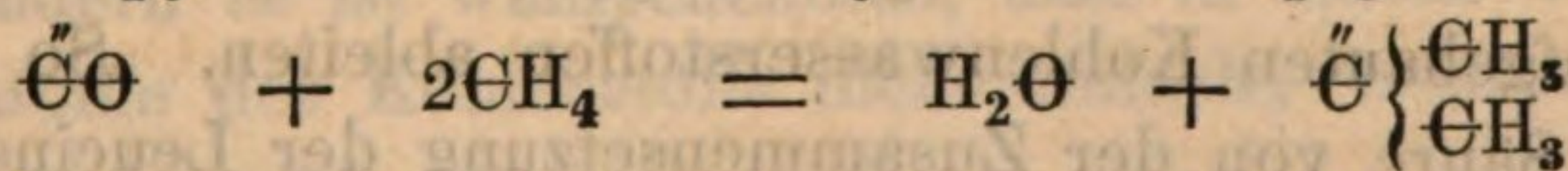
Aethylirter Methylalkohol

Acetonalkohol



Bimethylirter Methylalkohol

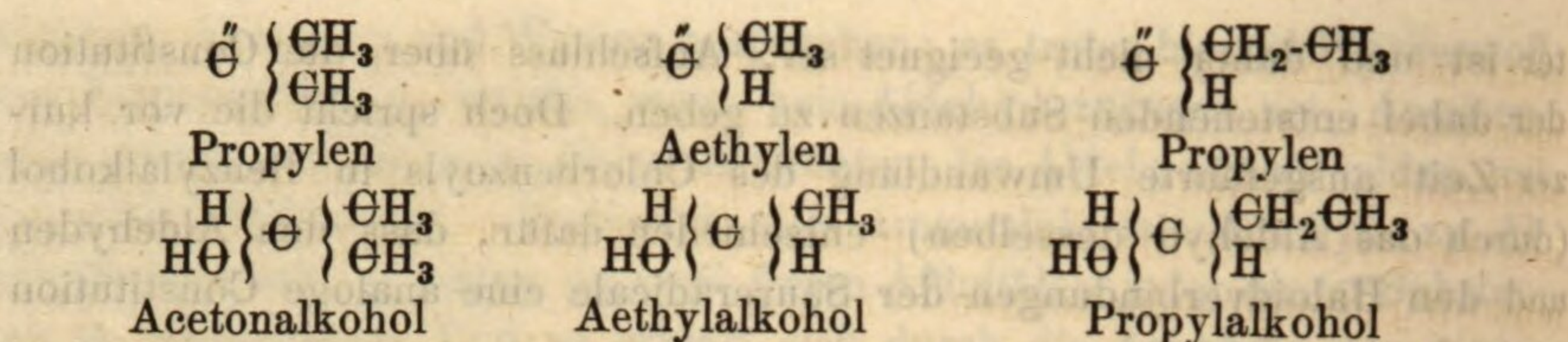
Acetonalkohol entsteht auch aus Propylen, welches aus Glycerin gewonnen wird, so wie Weingeist aus Aethylen entsteht, und erschliesst diese Bildung die Constitution dieses Propylens. Dieselbe ist gleich derjenigen des Propylens aus Kohlenoxyd und Sumpfgas.



Kohlenoxyd Sumpfgas

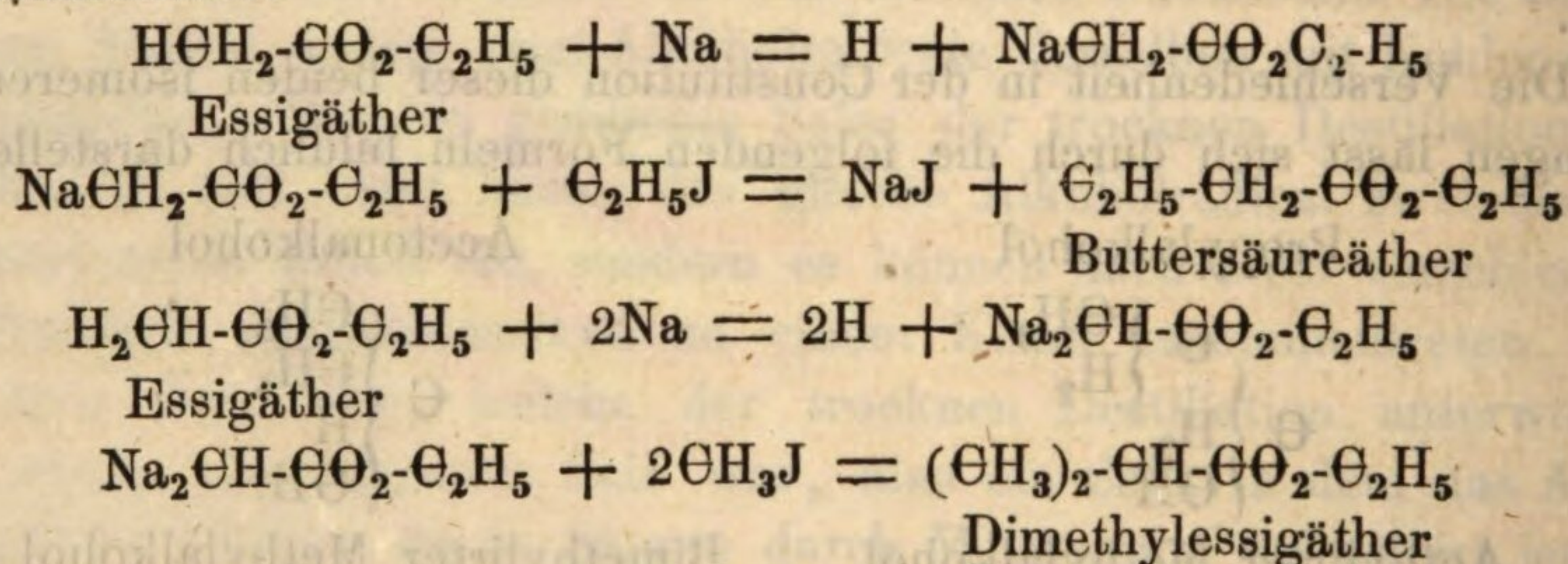
Propylen

Wenn nämlich an die zwei freien Affinitäten dieses Propylens ein Atom Wasserstoff und ein Wasserrest treten, so entsteht Acetonalkohol, während Propylen nach der Formel $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}\ddot{\text{C}}\text{H}$ hierbei gewöhnlichen Propylalkohol liefern würde, so wie Aethylen normalen Aethylalkohol bildet.

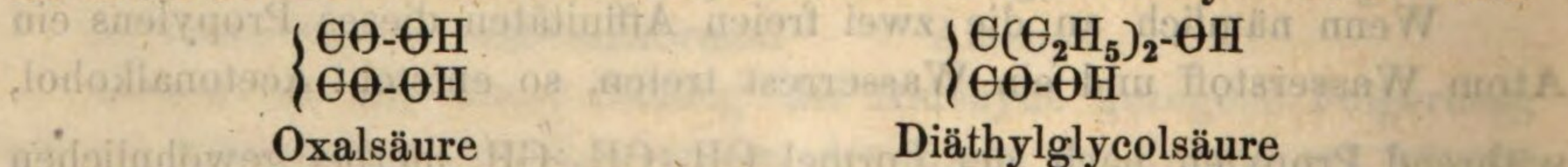


Bei einer früheren Gelegenheit (S. 79) wurde erwähnt, dass isomere Kohlenwasserstoffe vorliegen würden, wenn im Sumpfgase in einem Falle ein Atom Wasserstoff durch Aethyl und in einem anderen Falle zwei Atome Wasserstoff durch Methyl substituirt wären. Die Alkohole, welche diesen Kohlenwasserstoffen entsprechen, sind Propyl- und Acetonalkohol. Dieselben geben bei der Behandlung mit Jodwasserstoff gleich zusammengesetzte isomere Jodüre. Das Jodür des Acetonalkohols lässt sich auch direct aus Glycerin darstellen. Ihre Constitutioner gibt sich aus derjenigen der entsprechenden Alkohole, indem sie an der Stelle der Wasserreste Jod enthalten.

Verbindungen, in welchen ähnliche Verhältnisse vorliegen, entstehen wenn Natrium und Alkoholjodüre auch nach einander auf gemischte Aether einwirken. Wird z. B. Natrium mit Essigäther erwärmt, so findet die Substitution von einem oder von zwei Atomen Natrium für die aequivalente Menge Wasserstoff statt, und bringt man die entstandene Substanz, welche ein Atom Natrium enthält, mit Jodäthyl, diejenige aber, welche zwei Atome Natrium enthält, mit Jodmethyl zusammen, so bilden sich isomere Buttersäureäther.



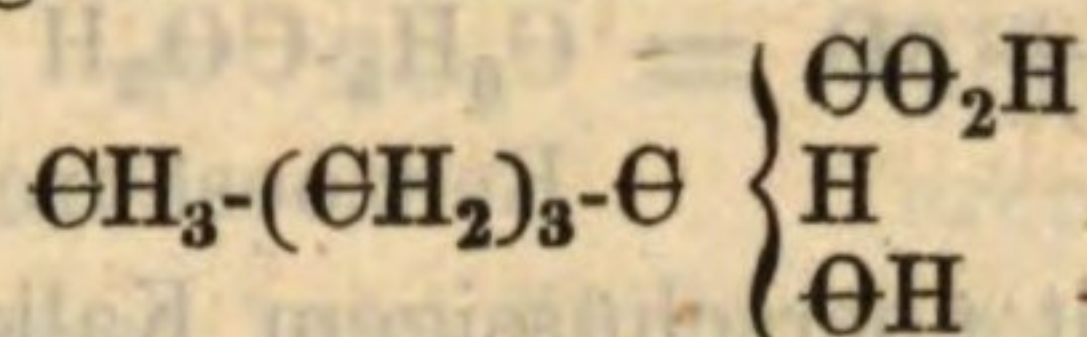
Auch bei der Einwirkung der Verbindungen des Zinks mit den Alkoholradicalen auf Oxaläther oder von Zink auf ein Gemisch dieses Aethers mit Alkoholjodür entstehen Verbindungen, welche isomer mit den entsprechenden Verbindungen sind, welche sich von den in normaler Weise aufgebauten Kohlenwasserstoffen ableiten. So entsteht aus Oxalsäure eine Säure von der Zusammensetzung der Leucinsäure, indem ein Atom Sauerstoff der Oxalsäure durch zwei Mal Aethyl ersetzt wird.



Es entspricht die Leucinsäure dem normalen Hexylwasserstoff, welcher aus zwei Mal Methyl und vier Mal Methylen zusammenge-

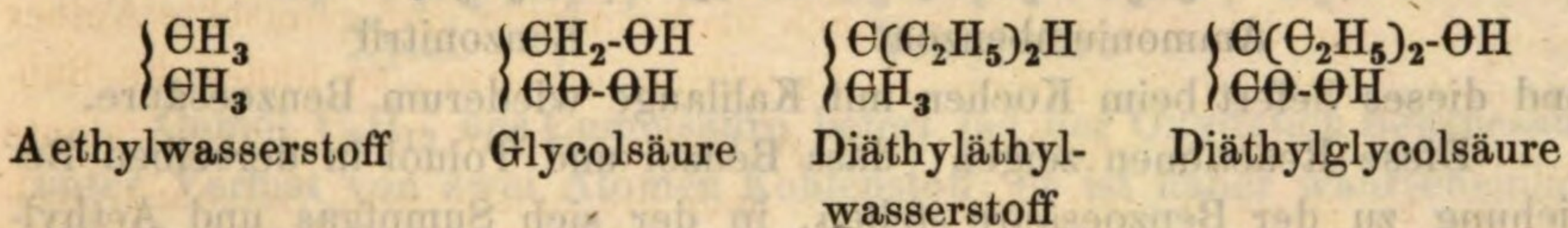
setzt ist, und welcher fünf verschiedene Alkoholsäuren von der Zusammensetzung der Leucinsäure liefern könnte, indem die beiden Kohlenstoffatome, welche als Bildner der Säure und des Alkohols in derselben fungiren, unmittelbar verbunden oder durch ein bis vier Atome Kohlenstoff getrennt sein können.

Derjenigen Leucinsäure, welche zu der Capronsäure in derselben Beziehung steht, in der sich die Aethylidenmilchsäure zu der Propionsäure befindet, kommt die folgende Formel zu.



Diese Leucinsäure entsteht aus Leucin, welches auch aus dem Aldehyd der Baldriansäure dargestellt worden ist, sowie Alanin aus Acetaldehyd enthalten wird.

Die Diäthylglycolsäure lässt sich von einem nicht normal aufgebauten Hexylwasserstoff ableiten, von Diäthyläthylwasserstoff, wie sich Glycolsäure von Aethylwasserstoff ableiten lässt.



Es bedarf keiner weiteren Darlegung, dass eine grössere Anzahl nicht normal gebildeter Hexylwasserstoffe und somit eine sehr grosse Anzahl Alkoholsäuren vor der Zusammensetzung der Leucinsäure möglich sind.

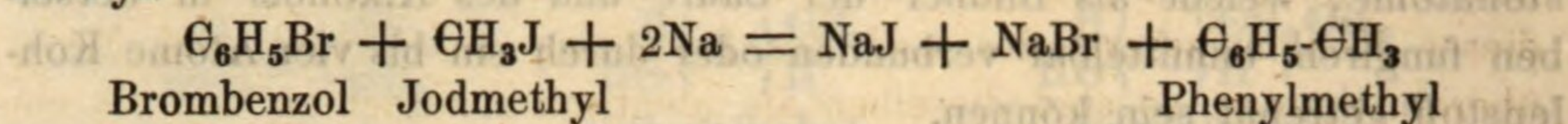
Ausser den besprochenen Kohlenstoffverbindungen, in welchen die Atome dieses Elementes in der Regel als einfach und nur in seltenen Fällen (z. B. in der Fumarsäure) als doppelt gebunden anzunehmen sind, kennt man andere, bei denen ganz abweichende Verhältnisse vorzuliegen scheinen.

Diese Verbindungen, die aromatischen Körper, enthalten weniger Wasserstoff als der Anzahl Kohlenstoffatome entspricht, welche zu einem Molecule in denselben vereinigt sind, und dieses Verhältniss scheint nicht etwa einem Gehalt derselben an bivalenten Kohlenstoff zuzuschreiben zu sein, sondern es ist wahrscheinlich, dass in diesen Verbindungen ein Theil der Atome des Kohlenstoffs nicht einfach, sondern mehrfach verbunden ist.

Der niedrigste Kohlenwasserstoff der aromatischen Reihe ist das Benzol, C_6H_6 .

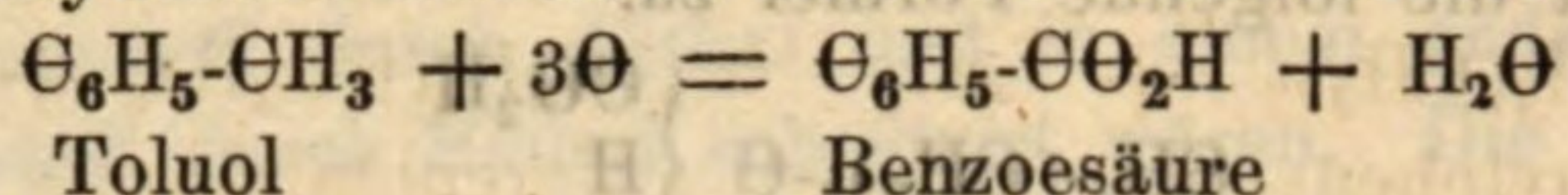
Die Wasserstoffatome desselben können durch andere Elemente ersetzt werden, und Reste desselben treten mit anderen Resten zu mannigfaltigen Substanzen zusammen. Substituirt man im Benzol ein Atom Wasserstoff durch Brom, mischt das Product mit Jodäthyl und behandelt

das Gemisch mit Natrium, so entsteht, neben Jod- und Bromnatrium, eine Verbindung des monovalenten Restes des Benzols: des Phenyls mit Methyl.

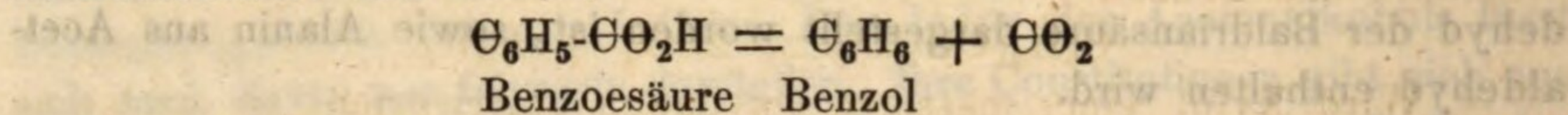


Phenylmethyl ist Toluol, das nächsthöhere Glied der homologen Reihe des Benzols.

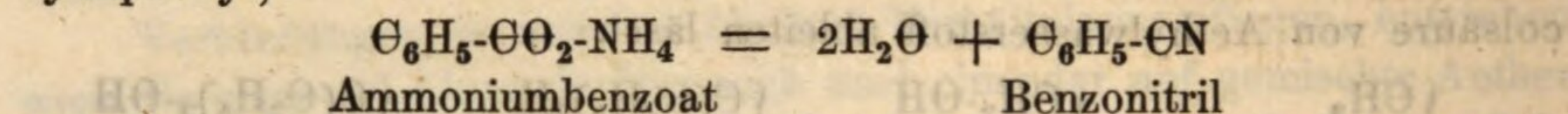
Bei der Oxydation desselben entsteht Benzoesäure.



Wird Benzoesäure mit überschüssigem Kalk erhitzt, so zerfällt sie in Kohlensäure und Benzol.



Aus benzoesaurem Ammonium entsteht bei der trocknen Destillation Cyanphenyl,



und dieses liefert beim Kochen mit Kalilauge wiederum Benzoesäure.

Diese Reactionen zeigen, dass Benzol und Toluol in derselben Beziehung zu der Benzoessäure stehen, in der sich Sumpfgas und Aethylwasserstoff zur Essigsäure befinden.

Wird das Radical Phenyl mit Aethyl vereinigt, so entsteht ein Kohlenwasserstoff von der Formel C_8H_{10} . Derselbe ist mit einem anderen Kohlenwasserstoff, mit Xylol, isomer.

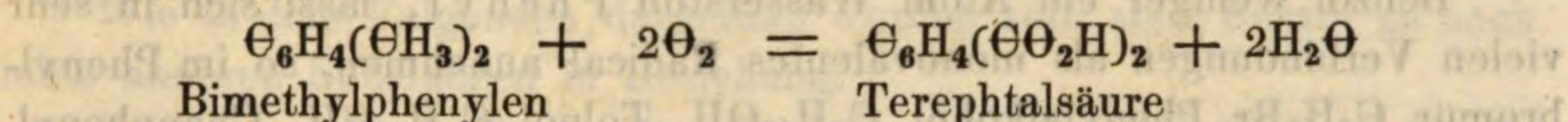
Die Constitution des Productes aus Phenyl und Aethyl wird durch die Formel $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ausgedrückt. Es liefert bei der Oxydation Benzoesäure, hierbei bleibt also von dem Kohlenstoff des Aethyls nur ein Atom mit dem Phenyl verbunden, und scheint es, dass ganz allgemein bei energischer Oxydation von substituirtten Benzolen nur diejenigen Kohlenstoffatome bei dem Reste des Benzols bleiben, welche unmittelbar durch dasselbe gebunden sind, dass sich dagegen die anderen Kohlenstoffatome von den Radicalen, welche mit dem Benzol vereinigt sind, abtrennen.

Für diese Ansicht spricht noch der Umstand, dass auch künstlich dargestelltes Phenylamyl bei der Oxydation unter Verlust von Kohlenstoff und Wasserstoff Benzoesäure bildet.

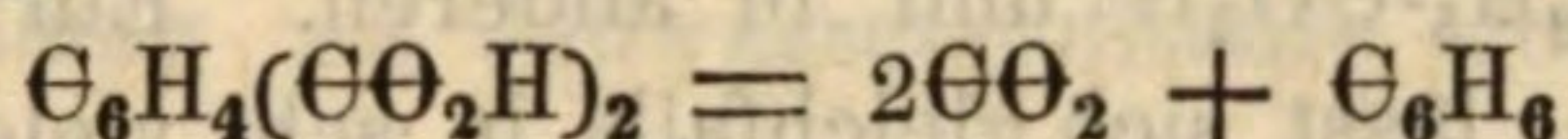
Das mit dem Phenyläthyl isomere Xylol ist ein Benzol, in welchem zwei Atome Wasserstoff durch Methyl ersetzt sind. Dasselbe entsteht aus Toluol (durch Bromtoluol), wenn in demselben ein Atom Wasserstoff durch Methyl ersetzt wird. Zwar könnte hierbei die Substitution in dem Methyl des Toluols erfolgen und es würde dann Phenyläthyl gebildet werden, aber dieses würde bei der Oxydation Benzoesäure liefern. Sie erfolgt im Phenyl wie das Verhalten des Productes bei der Oxydation zeigt, bei welcher keine

Abspaltung von Kohlenstoff stattfindet und sich nicht Benzoessäure, sondern die zweibasische Terephtalsäure bildet. Letztere Säure entsteht ebenfalls bei der Oxydation des Xylols; da nun die sonstigen Eigenschaften dieses Kohlenwasserstoffes und des Productes aus Toluol und Methyl übereinstimmen, so sind dieselben als identisch zu erachten und als eine Verbindung des bivalenten Restes des Benzols, des Phenylens, mit zwei Reste Methyl zu bezeichnen.

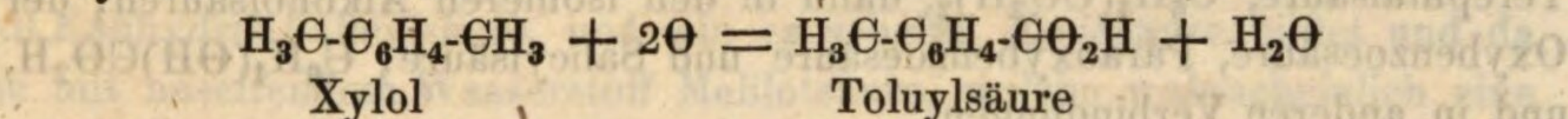
Man hat:



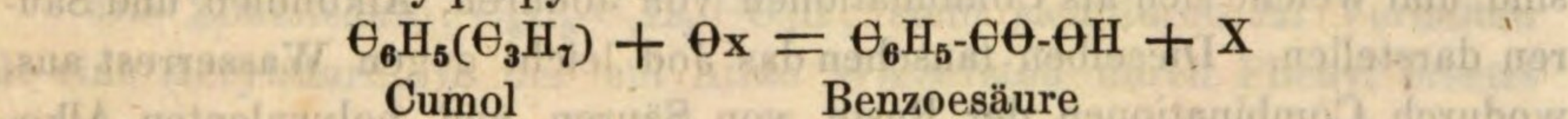
Terephtalsäure liefert beim Erhitzen mit überschüssigem Kalk Kohlensäure und Benzol.



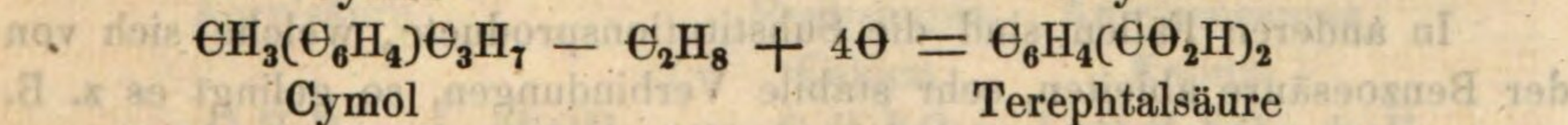
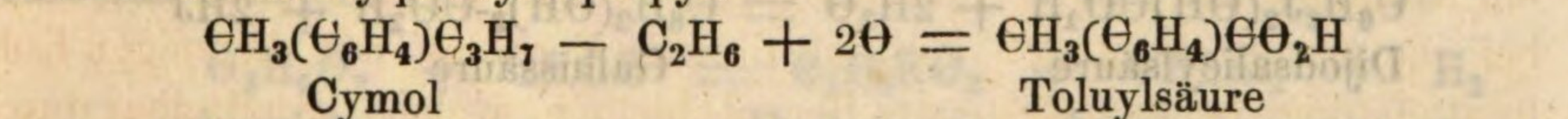
Wird Xylol einer mässigen Oxydation unterworfen, so erfolgt nur die Bildung eines Kohlensäurerestes aus einem Rest Methyle, wodurch Toluylsäure entsteht.



Cumol C_9H_{12} aus Cuminsäure liefert bei der Oxydation Benzoessäure unter Verlust von zwei Atomen Kohlenstoff; es ist daher wahrscheinlich, dass dasselbe Phenylpropyl ist.



Ein Kohlenwasserstoff von der Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{14}$, das Cymol aus römischem Kümmelöl, liefert bei der Oxydation unter Austritt von Kohlenstoff und Wasserstoff Toluylsäure und Terephtalsäure, derselbe characterisirt sich hierdurch als eine Phenylenverbindung, und zwar mit Wahrscheinlichkeit als Methylphenylenpropyl.



Benzol steht ausser zu seinen Homologen noch zu vielen anderen Verbindungen in naher Beziehung.

Naphtalin C_{10}H_8 z. B. zerfällt bei der Oxydation in eine Phenylenverbindung, indem sich Kohlenstoff abtrennt. Es entsteht hierbei Phtalsäure, welche isomer mit der Terephtalsäure ist, und Oxalsäure. Phtalsäure gibt, wie die isomere Terephtalsäure beim Erhitzen mit überschüssigem Kalk Benzol. Hiernach enthält Naphtalin einen bivalenten Rest des Benzols, Isophenylen, an welchen direct zwei Kohlenstoffatome gebunden sind, die bei der Oxydation des Naphtalins die Kohlensäurereste der Phtalsäure liefern; es enthält ferner zwei Atome Kohlenstoff, welche mit einander und mit einem der erst erwähnten Kohlenstoffatome

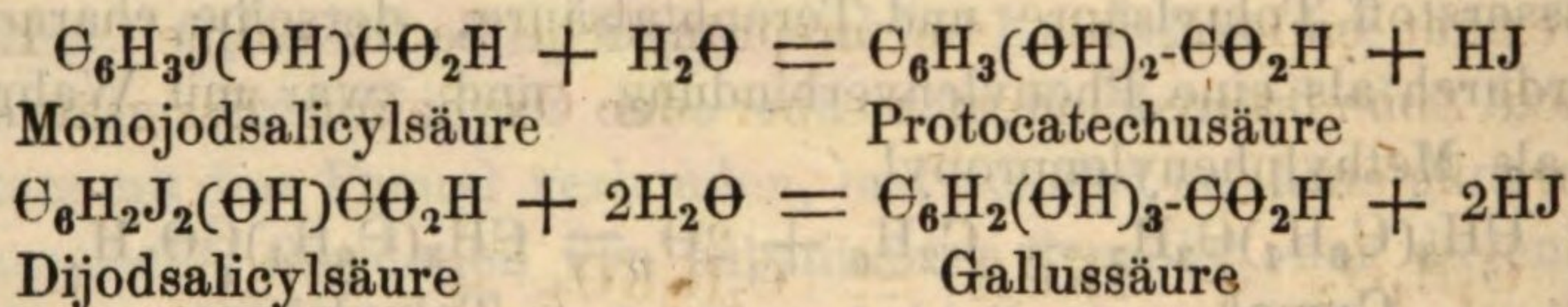
verbunden sind, indem sie sich bei der Oxydation verbunden von dem Reste abtrennen und Oxalsäure bilden.

Auch Terpentinöl $C_{10}H_{16}$ liefert bei der Oxydation eine Säure, welche einen Benzolrest enthält, nämlich Terephtalsäure.

Benzol weniger ein Atom Wasserstoff Phenyl, lässt sich in sehr vielen Verbindungen als monovalentes Radical annehmen, so im Phenylbromür, C_6H_5Br , Phenylalkohol, C_6H_5-OH , Toluol, $C_6H_5-CH_3$, Cyanphenyl, C_6H_5-CN , Bittermandelöl, C_6H_5-C-OH , Benzylalkohol, $C_6H_5-CH_2-OH$, in der Benzoessäure, $C_6H_5-CO_2H$ und in anderen. Ein bivalenter Rest des Benzols, Phenylen, lässt sich gleichfalls in sehr vielen Verbindungen als ein Bestandtheil annehmen, so im Xylol, $C_6H_4(CH_3)_2$, in der Oxyphenensäure, $C_6H_4(OH)_2$, in den beiden isomeren Säuren, der Phtalsäure und Terephtalsäure, $C_6H_4(CO_2H)_2$, dann in den isomeren Alkoholsäuren, der Oxybenzoessäure, Paraoxybenzoessäure und Salicylsäure, $C_6H_4(OH)CO_2H$, und in anderen Verbindungen.

Aus Salicylsäure und Jod entstehen eine Anzahl gemischter Verbindungen, in welchen Reste des Benzols von grösserer Valenz anzunehmen sind und welche sich als Combinationen von Jodüren, Alkoholen und Säuren darstellen. Dieselben tauschen das Jod leicht gegen Wasserrest aus, wodurch Combinationen der Reste von Säuren und polyvalenten Alkoholen entstehen.

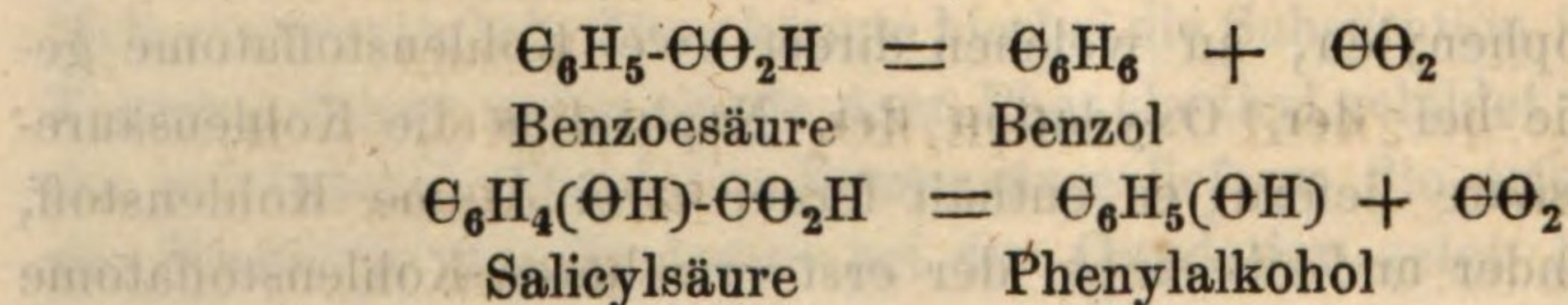
Man hat:

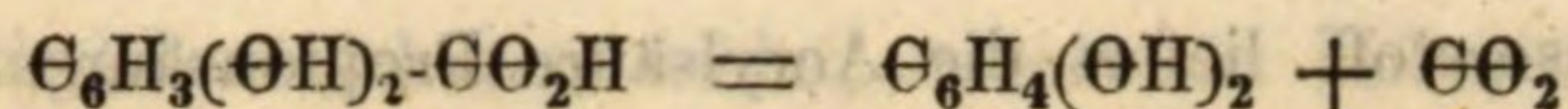


In anderen Fällen sind die Substitutionsproducte, welche sich von der Benzoessäure ableiten, sehr stabile Verbindungen, so gelingt es z. B. nicht in der Chlorbenzoessäure, welche bei der Einwirkung von Salzsäure und chlorsaurem Kali auf Benzoessäure entsteht, das Chlor durch zusammengesetzte Radicale zu ersetzen.

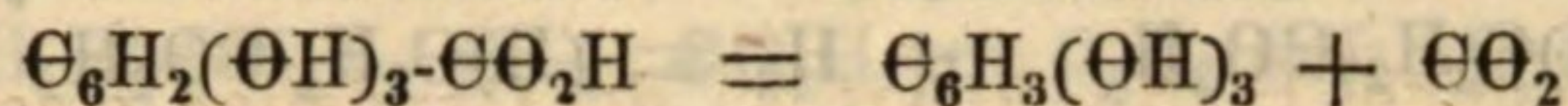
Die Alkoholsäuren der Benzolreste zersetzen sich leicht in Kohlensäure und in Alkohole, gleich wie Benzoessäure sich in Kohlensäure und Benzol spaltet.

Man hat:





Protocatechusäure Brenzcatechin



Gallussäure Pyrogallussäure

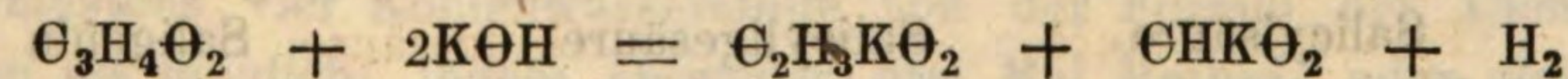
Diese Reactionen zeigen Beziehungen des Benzols zu dem Tannin und dem Catechu, den Stoffen, aus welchen Gallussäure und Brenzcatechin entstehen.

Wie in dem Folgenden dargethan werden soll, steht Benzol zu noch vielen anderen Substanzen in Beziehung.

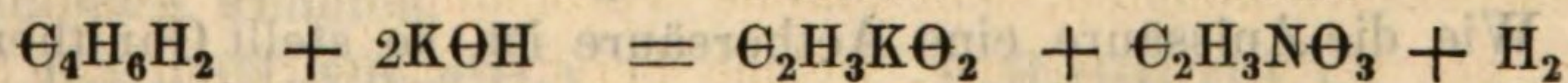
Es entspricht z. B. der Paraoxybenzoesäure, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{CO}_2\text{H}$, die Anissäure, als eine Methyläthersäure, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{O-CH}_3)\text{CO}_2\text{H}$, indem letztere bei der Behandlung mit Jodwasserstoffsäure Jodmethyl und Paraoxybenzoesäure liefert.

Der Salicylsäure, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{CO}_2\text{H}$, entspricht die Cumarinsäure, wahrscheinlich eine Vinyläthersäure, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{O-C}_2\text{H}_3)\text{-CO}_2\text{H}$, da sie beim Erhitzen mit Kalihydrat Salicylsäure, und wie es scheint, Essigsäure bildet und da sie mit nascirendem Wasserstoff Melilotsäure, welche wahrscheinlich eine Aethyläthersäure, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{O-C}_2\text{H}_5)\text{CO}_2\text{H}$ ist, bildet. Wenn Melilotsäure wirklich eine Aethersäure ist, so wird sie mit Jodwasserstoff Jodäthyl und Salicylsäure geben.

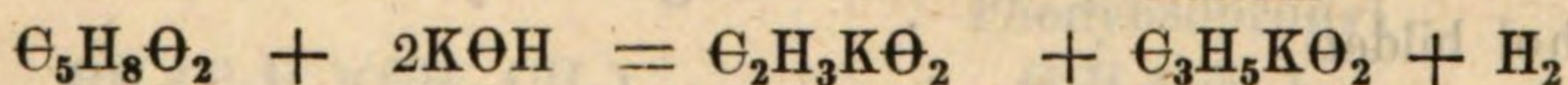
Die Zimmtsäure, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}_2\text{H}_2\text{-CO}_2\text{H}$, stellt sich durch ihr Verhalten als eine Acrylsäure, in der ein Atom Wasserstoff durch Phenyl ersetzt ist, dar. Acrylsäure liefert bei der Oxydation Essigsäure und Ameisensäure, die Homologen der Acrylsäure geben sämmtlich beim Erhitzen mit Kalihydrat, neben Essigsäure, eine Säure, welche zwei Atome Kohlenstoff weniger enthält, als die ursprüngliche Säure enthielt. Ebenso verhält sich Zimmtsäure, indem sie bei der Oxydation Essigsäure und Benzoesäure liefert.



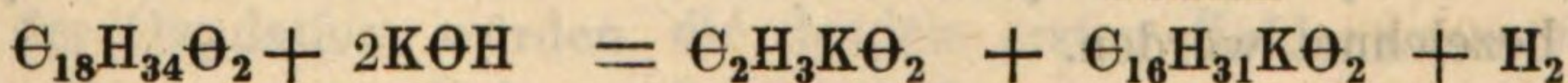
Acrylsäure Essigsäures Ameisensäures
Kalium Kalium



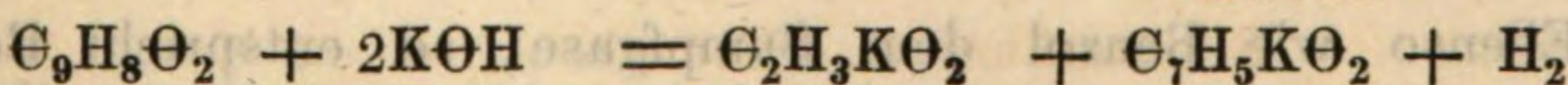
Crotonsäure Essigsäures
Kalium



Angelicasäure Propionsäures
Kalium

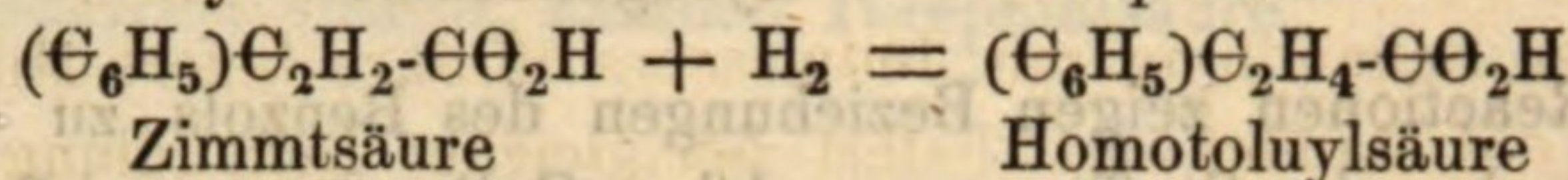
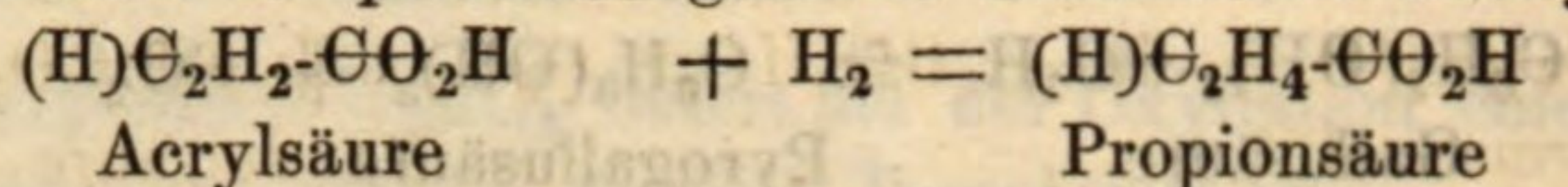


Oelsäure Palmitinsäures
Kalium

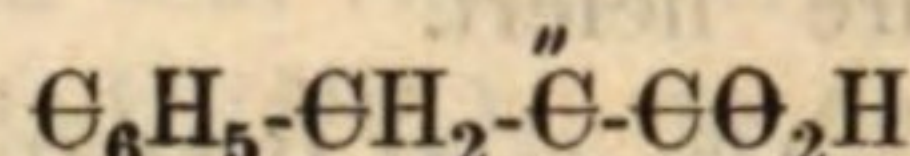
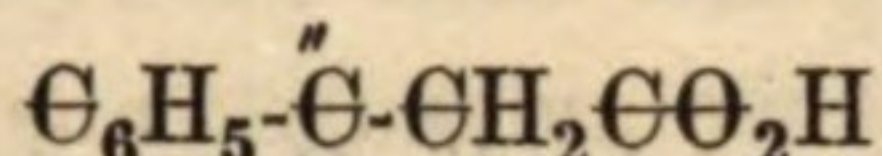


Zimmtsäure Benzoesäures
Kalium

Mit Wasserstoff liefert die Acrylsäure Propionsäure als Additionsproduct und dem entsprechend gibt die Zimmtsäure Phenylpropionsäure.



Man kennt eine zweite Säure von der Zusammensetzung der Zimmtsäure, es ist dieses die Atropasäure, ein Spaltungsproduct des Atropins. Dieselbe liefert bei der Oxydation ebenfalls Benzoesäure und nimmt gleich der Zimmtsäure zwei Atome Brom direct auf. Hiernach ist wahrscheinlich, dass die beiden isomeren Säuren bivalenten Kohlenstoff enthalten, da nun das Entstehen von Benzoesäure Phenyl in ihnen erkennen lässt, so kommen ihnen vielleicht die folgenden Formeln zu.



Welche von diesen Formeln der einen, und welche der anderen Säure beizulegen ist, lässt sich noch nicht entscheiden.

Gleichwie sich die Salicylsäure, die Anissäure und andere Säuren als substituirte Benzoesäuren darstellen, so erscheinen auch die zu denselben gehörenden Aldehyde als substituirte Bittermandelöle. Der Alkohol der Salicylsäure erscheint als ein bivalenter Alkohol und derjenige der Anissäure als ein gemischter Aetheralkohol.

Man hat:

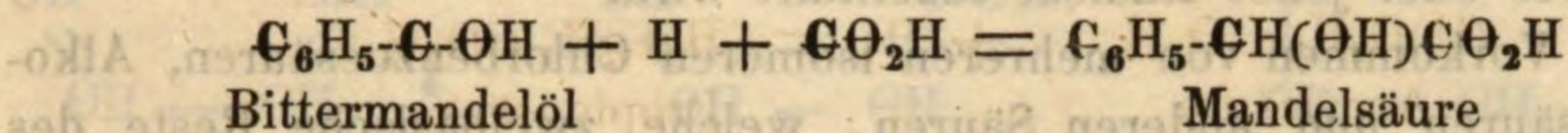
Säure	Aldehyd	Alkohol
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO-OH}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C-OH}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{-OH}$
Benzoesäure	Bittermandeöl	Benzylalkohol
$\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{CO-OH}$	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{C-OH}$	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{CH}_2\text{-OH}$
Salicylsäure	Salicyligesäure	Saligenin
$\text{C}_6\text{H}_4(\text{O-CH}_3)\text{CO-OH}$	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{O-CH}_3)\text{C-OH}$	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{O-CH}_3)\text{CH}_2\text{-OH}$
Anissäure	Anisaldehyd	Anisalkohol

Wie die Anissäure eine Aethersäure ist, so stellt Gaultheriaöl einen Alkoholäther vor, dasselbe ist Salicylsäuremethyläther $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{CO}_2\text{-CH}_3$, indem es beim Erhitzen mit Natronlauge salicylsaures Natrium und Methylalkohol bildet.

Da die Zimmtsäure Phenylacrylsäure ist, so muss dem entsprechend Zimmtaldehyd als Phenylacrolein und Zimmtalkohol als Phenylallylalkohol bezeichnet werden.

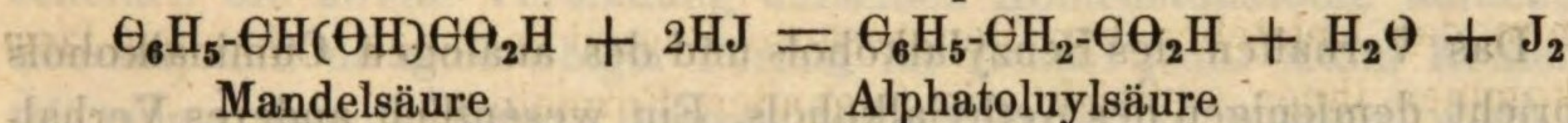
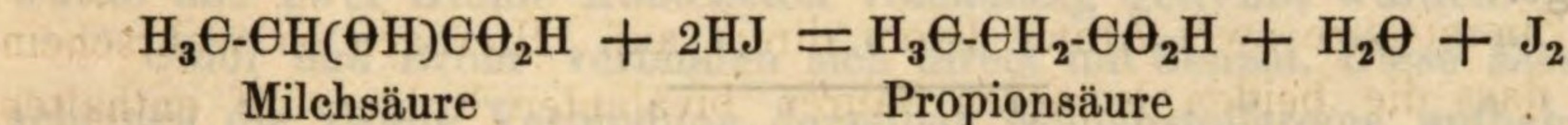
Ebenso wie Benzol dem Sumpfgase, so entspricht Benzoesäure der Essigsäure, Benzylalkohol dem Aethylalkohol und Bittermandelöl dem Acetaldehyd. Wie Acetaldehyd mit den Elementen der Amei-

sensäure Aethylidenmilchsäure bildet, so entsteht auf analoge Weise aus Bittermandelöl Mandelsäure.

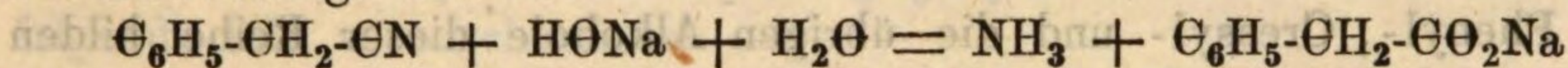


Bei der Behandlung mit Jodwasserstoffsäure liefert Milchsäure Propionsäure, die Mandelsäure liefert bei gleicher Behandlung Alphetoluylsäure, die auch als Zersetzungsproduct der Vulpinsäure aus Cetraria vulpina erhalten wird.

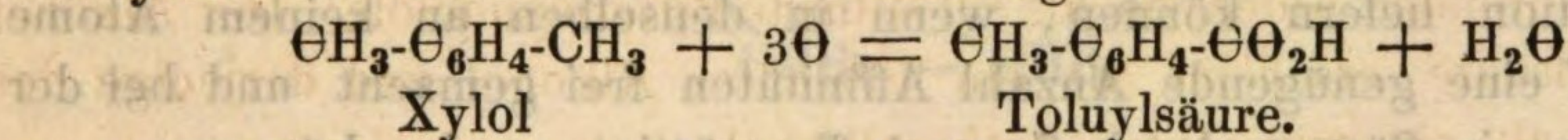
Man hat:



Hiernach ergibt sich, dass die Alphetoluylsäure aus Phenyl-, Methyl- und Kohlensäure besteht, wofür auch noch der Umstand spricht, dass sie gleichfalls bei der Zersetzung des Cyanbenzyls beim Kochen mit Natronlauge entsteht.

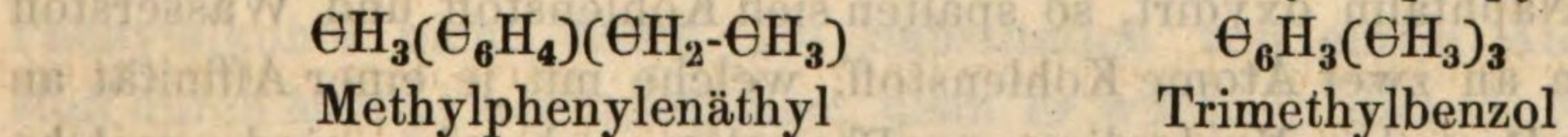
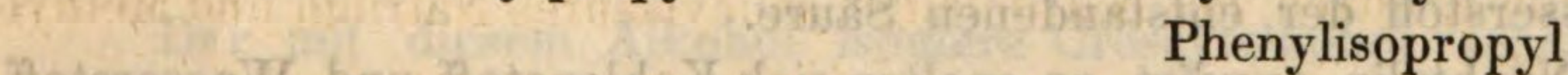
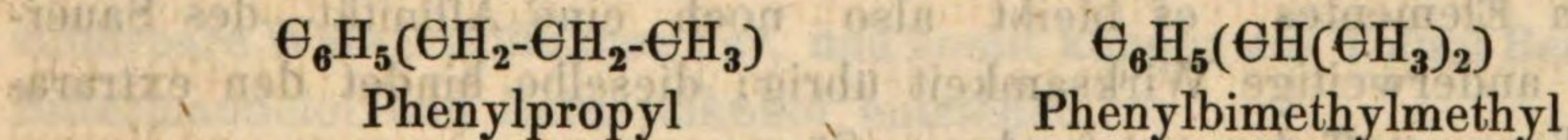
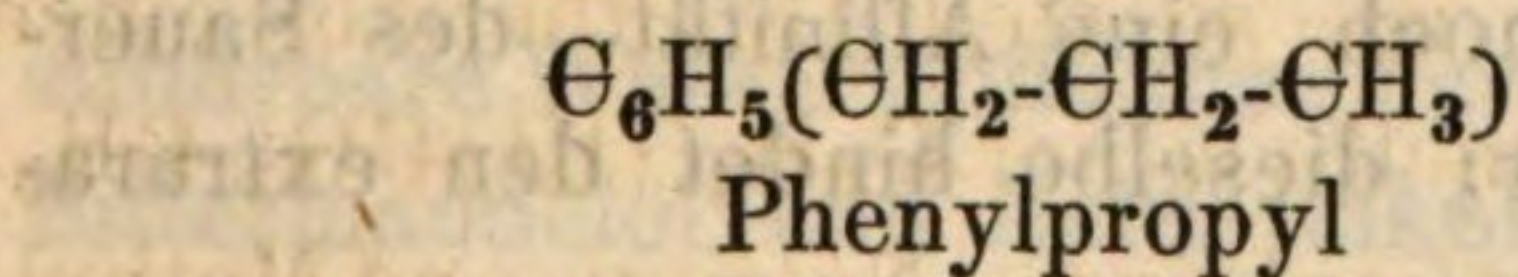


Die mit der Alphetoluylsäure isomere Toluylsäure, welche bei der Oxydation des Cymols und ebenfalls des Xylols entsteht, ist aus Methylphenylen und Kohlensäurerest zusammengesetzt.



Man sieht leicht ein, dass, da im Benzol wahrscheinlich alle Atome Wasserstoff durch Alkoholradicale ersetzt werden können, eine sehr grosse Zahl von isomeren Verbindungen aus demselben hervorgehen kann.

Wenigstens vier Kohlenwasserstoffe von der Formel des Cumols erscheinen als möglich, indem entweder drei Mal Methyl, oder gleichzeitig Methyl und Aethyl, oder Propyl, oder endlich Isopropyl für Wasserstoff eintreten könnten.



Bei der Oxydation würden die beiden ersten Kohlenwasserstoffe einbasische Benzoessäure liefern, die dritte Form würde eine zweibasische Säure geben und Trimethylbenzol liesse eine dreibasische Säure erwarten.

Mit diesen Formen sind nun aber keineswegs alle möglichen Fälle von Isomerie erschöpft, indem noch abweichende Verbindungen entste-

hen können, wenn ein oder das andere Atom Wasserstoff des Benzols durch dieses oder jenes Radical substituirt wird.

Das Vorkommen von mehreren isomeren Chlorbenzoesäuren, Alkoholbenzoesäuren und anderen Säuren, welche zweibasische Reste des Benzols enthalten, führt nämlich zu der Ueberzeugung, dass die verschiedene Stellung des Chlors, Wasserrestes oder eines anderen Radicales, welches substituierend in das Phenyl der Benzoesäure eingetreten ist, wesentliche Verschiedenheit der gleichzusammengesetzten Producte bedinge.

Das Verhalten des Benzylalkohols und des analogen Cuminalkohols entspricht demjenigen des Aethylalkohols. Ein wesentlich anderes Verhalten zeigen der Phenylalkohol und einige Körpern, welche mit demselben homolog sind. Das erste auf dem Phenylalkohol folgende Glied dieser Reihe ist der Cressylalkohol, derselbe ist isomer mit dem Benzylalkohol.

Phenyl-, Cressyl- und die übrigen Alkohole dieser Reihe bilden weder Aldehyde noch Säuren, sie liefern aber, wie die aromatischen Körper überhaupt, zahlreiche Substitutionsproducte.

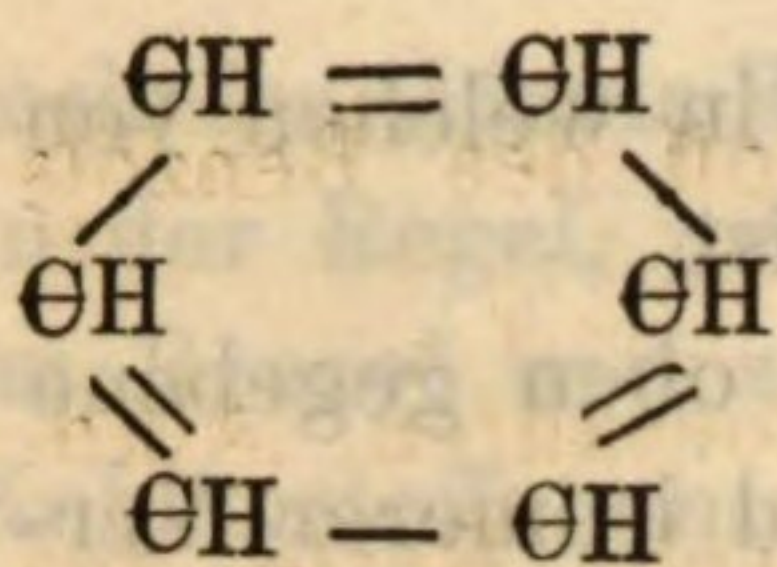
Man begreift, dass diese Alkohole keine Aldehyde und Säuren bei der Oxydation liefern können, wenn in denselben an keinem Atome Kohlenstoff eine genügende Anzahl Affinitäten frei gemacht und bei der Umwandlung in Säuren durch Sauerstoff gesättigt werden können.

Wird Aethyl- oder Benzylalkohol in Aldehyd übergeführt, so treten zwei Atome Wasserstoff, welche an ein und demselben Atome Kohlenstoff zugleich mit dem Wasserreste lagern, aus, indem Sauerstoff für den Wasserstoff eintritt, entsteht Essigsäure oder Benzoesäure aus den genannten Alkoholen.

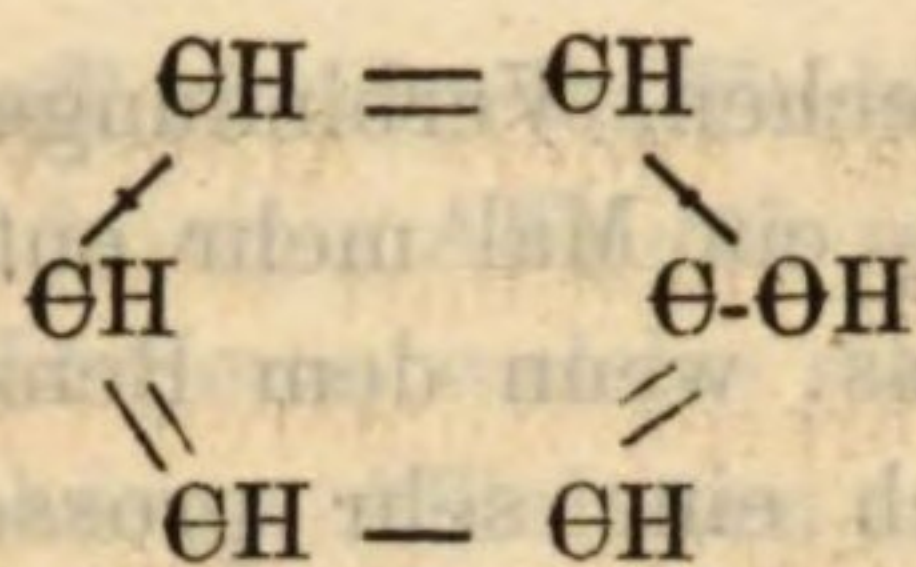
Wird Toluol zu Benzoesäure oxydirt, so werden die drei Affinitäten, welche in dem Methyl dieses Kohlenwasserstoffs an Wasserstoff gebunden sind, an Sauerstoff übertragen; hierzu gehören zwei Atome dieses bivalenten Elementes, es bleibt also noch eine Affinität des Sauerstoffs für anderweitige Wirksamkeit übrig; dieselbe bindet den extraradicalen Wasserstoff der entstandenen Säure.

Wird Naphtalin oxydirt, so spalten sich Kohlenstoff und Wasserstoff ab, es treten an zwei Atome Kohlenstoff, welche mit je einer Affinität an den übrigen Rest des Naphtalins, an Phenylen, gebunden sind, welche also noch drei nicht an Kohlenstoff gebundene Affinitäten besitzen, je ein Atom Sauerstoff und ein Wasserrest, wodurch die zweibasische Phtalsäure entsteht.

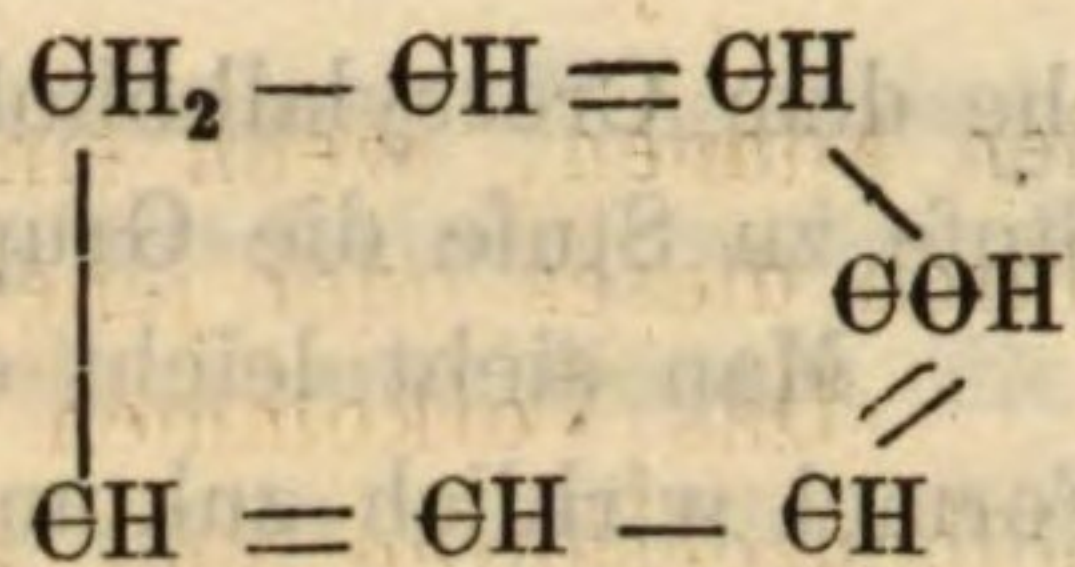
Vielleicht geben die folgenden Formeln eine richtige Vorstellung von der Constitution des Benzols, des Phenyl- und Cressylalkohols.



Benzol



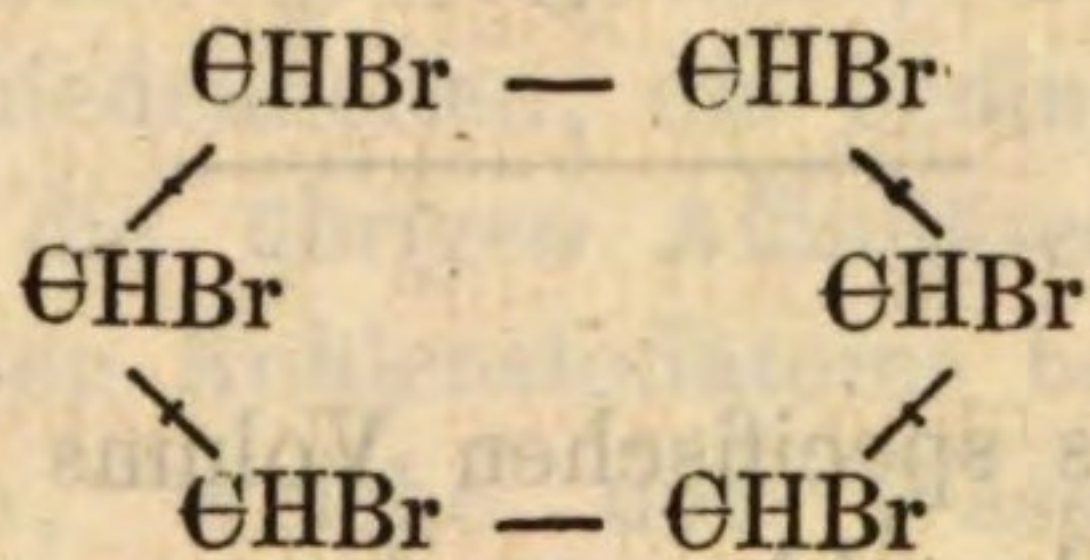
Phenylalkohol



Cressylalkohol

Nach diesen Formeln können keine drei Affinitäten eines und desselben Atoms Kohlenstoff in den betreffenden Verbindungen an Sauerstoff treten, es sei denn, dass das ringförmig geschlossene Molecul geöffnet würde und zwei Atome Kohlenstoff vollständig getrennt würden.

Chlor und Brom verbinden sich direct mit Benzol. Diese Elemente scheinen die zweite Verbindung derselben Kohlenstoffatome aufheben zu können, und da nach obiger Formel für Benzol jedes Atom Kohlenstoff mit einem anderen Atome doppelt verbunden ist, so würden, wenn diese doppelte Bindung gelöst werden könnte, sechs Affinitäten frei werden und könnten sich jene Elemente mit dieser Anzahl von Atomen an das Benzol anlagern; wie es in der That auch geschieht. Es entsteht aus Benzol und Brom z. B. ein Körper $\text{C}_6\text{H}_6\text{Br}_6$ dessen Structur vielleicht das folgende Bild veranschaulicht.



Benzoessäure und Hippursäure vermögen nascirenden Wasserstoff aufzunehmen, es muss daher in diesen Säuren eine gewisse Anzahl latenter Affinitäten vorhanden sein, oder aber der Wasserstoff muss ebenfalls die doppelte Bindung der Kohlenatome aufheben können. (Es möge hier daran erinnert werden, dass das Entstehen der Bernsteinsäure als Additionsproduct aus der Malein- und Fumarsäure zu derselben Annahme führt.)

Toluol geht aus Benzol hervor, wenn ein Atom Wasserstoff desselben durch Methyl ersetzt wird; das Methyl bietet alsdann drei substituierbare Wasserstoffatome dar, und somit können aus Toluol Benzoessäure Bittermandelöl und Benzylalkohol entstehen.

Der mit diesem Alkohol isomere Cressylalkohol scheint aus dem Phenylalkohol nicht durch die Substitution von einem Atom Wasserstoff durch Methyl hervorzugehen, denn er würde in diesem Falle bei der Oxydation eine Säure liefern können. Sehr wahrscheinlich enthält derselbe ein Glied, welches aus einem Atom Kohlenstoff und zwei Atomen Wasserstoff besteht mehr als der Phenylalkohol, so dass also, ohne Oeffnen der Kette, ohne Trennung zweier Atome Kohlenstoff, kein Atom desselben in einen Kohlensäurerest übergeführt werden kann.

In derselben Weise könnten die höheren homologen Alkohole, wel-

che dem Cressylalkohol entsprechen, Verbindungen sein, in welchen von Stufe zu Stufe die Gruppe CH_2 ein Mal mehr enthalten ist.

Man sieht leicht ein, dass, wenn dem Benzole die oben gegebene Formel wirklich zukommt, sich eine sehr grosse Anzahl isomerer Verbindungen an dasselbe anschliessen kann. Treten z. B. zwei gleichartige Reste substituierend für Wasserstoff in dasselbe ein, so muss ein Unterschied in den Producten entstehen, je nachdem die beiden Atome, an welchen Substitution eingetreten ist, unmittelbar oder mittelbar, durch eine verschiedene Anzahl zwischenliegender Atome, verbunden sind. Hierbei sind dann noch zwei symmetrische Reihen, in Folge der abwechselnden Bindung der Kohlenstoffatome des Benzols, durch eine Affinität oder durch zwei Affinitäten, möglich, so dass im Ganzen z. B. sieben verschiedene Säuren aus Phenylen und zwei Kohlensäureresten als möglich erscheinen.

Ohne Zweifel können die ringförmig geschlossenen Ketten der aromatischen Körper geöffnet werden und kann dann z. B. aus Benzol bei der Oxydation eine Säure entstehen, auch kann dasselbe, wenn die doppelte Bindung der Kohlenstoffatome aufgehoben und der Ring geöffnet wird, in Verbindungen der Grubengasreihe übergehen.

Die Betrachtung des specifischen Volums der flüssigen Verbindungen wird einen weiteren Grund kennen lernen, welcher dafür zu sprechen scheint, dass das Benzol keinen bivalenten, sondern nur quadrivalenten Kohlenstoff enthält.

Die Verbindungen, welche sich von dem Benzol etc. ableiten, zeigen im Vergleiche mit den entsprechenden Verbindungen, welche sich von dem Sumpfgase ableiten, einen sauren Character, Phenylalkohol, Cressylalkohol, Oxyphensäure, Gallussäure, Gaultheriaöl besitzen, obgleich sie Alkohole sind, Eigenschaften, welche den Säuren zukommen, sie tauschen ihren extraradicalen Wasserstoff leichter gegen Metalle und Alkoholradicale der Sumpfgaskörper als gegen Säureradiale aus.

Bevor wir zu der Betrachtung des Verhaltens einiger anderer Elemente zu dem Kohlenstoff übergehen, dürfte es geeignet sein, nochmals einen kurzen Blick auf die dargelegten Verhältnisse der Verbindungen des Kohlenstoffs, Wasserstoffs, Sauerstoffs, der Haloide und der Metalle zu werfen.

Wir haben gesehen, dass Kohlenstoff, dieser mächtige Bildner complicirter Verbindungen, in den meisten Fällen vier Affinitäten zu äussern scheint, öfters aber auch in bivalenter Form vorkommt. Dann dass in den Körpern, welche sich vom Sumpfgase ableiten und welche

mehrere Atome Kohlenstoff in directer Verbindung enthalten, diese Atome in der Regel, nur durch je eine Affinität verbunden erscheinen, während im Benzol und andern Körpern, welche sich demselben anschliessen, die Kohlenstoffatome mit mehreren Affinitäten vereinigt zu sein scheinen. Als weitere Verschiedenheit verdient hervorgehoben zu werden, dass in den Körpern, welche sich vom Sumpfgase ableiten, eine kettenförmige Bindung der Atome des Kohlenstoffs, im Benzol und andern Verbindungen aber eine ringförmige Vereinigung der Kohlenstoffatome obzuwalten scheint.

Indem gewisse Verbindungen sowohl vom Benzol als auch vom Sumpfgase sich ableiten, findet sich in denselben eine Vereinigung der verschiedenen Formen, in welchen der Kohlenstoff thätig auftritt.

Je grösser die relative Anzahl der Affinitäten ist, welche in Kohlenwasserstoffen und ihren Derivaten durch Kohlenstoff gesättigt ist, um so negativer ist die Verbindung.

Wasserstoff bethätigt in allen Verbindungen nur eine Affinität. Derselbe kommt in Kohlenstoffverbindungen unmittelbar und mittelbar mit dem Kohlenstoff verbunden vor. Derjenige, welcher durch die Vermittlung von Sauerstoffatomen gebunden ist, lässt sich leicht ersetzen. Hierbei zeigen sich Verschiedenheiten, die bedingt sind durch die Natur der Substanzen, welche die übrigen Affinitäten des durch Sauerstoff mit Wasserstoff verbundenen Kohlenstoffatoms besetzt halten, und durch die Natur der Substanzen, welche den Wasserstoff ersetzen sollen. Der Wasserstoff, welcher unmittelbar mit Kohlenstoff verbunden ist, lässt sich ebenfalls durch andere Körper ersetzen, jedoch weniger leicht als derjenige, welcher durch Vermittlung von Sauerstoff gebunden ist, auch hierbei zeigt sich in Beziehung auf die Leichtigkeit mit welcher die Substitution erfolgt und auf die Stabilität der entstehenden neuen Verbindung ein Einfluss der Substanzen, welche in den bestehenden Verbindungen vorhanden sind, und derjenigen, welche substituierend in dieselben eintreten. — Je häufiger in Kohlenwasserstoffen und den Derivaten derselben Wasserstoff an Kohlenstoff gelagert ist, um so positiver ist die Verbindung.

Sauerstoff scheint mit nur wenigen, noch zweifelhaften, Ausnahmen nur zwei Affinitäten zu äussern. Derselbe tritt vollständig durch Kohlenstoff gebunden und ebenfalls als Binder zweier Atome auf. An Kohlenstoff gebunden, ist er unter gewissen Verhältnissen leicht zu verschieben, in die Stellung eines Binders überzuführen oder auch vollständig zu entfernen. Hierdurch werden Affinitäten frei und können in Folge hiervon aus den ursprünglichen Substanzen nun Additionsproducte und isomere und polymere Verbindungen entstehen. — Durch den Eintritt von Sauerstoff in Kohlenwasserstoffe wird der positive Character derselben reducirt, sie werden dadurch unter Umständen in Säuren verwandelt.

Die Haloide äussern in den Verbindungen des Kohlenstoffs nur eine

Affinität. Sie treten leicht in basische oder neutrale Verbindungen desselben substituierend ein und bilden dann ziemlich stabile Verbindungen, wohingegen sie durch ihren Eintritt in saure Verbindungen, welcher nicht sehr leicht erfolgt, in der Regel leicht zersetzbare Körper hervorbringen.

Die Metalle können Wasserstoff im Kohlenwasserstoff substituieren, dann können sie den alkoholischen Wasserstoff und endlich den Wasserstoff der Kohlensäurereste ersetzen. In den ersten Fällen entstehen sehr positive oft leicht zersetzbare Körper, während in dem letzten Falle in der Regel neutrale und stabile Verbindungen gebildet werden.

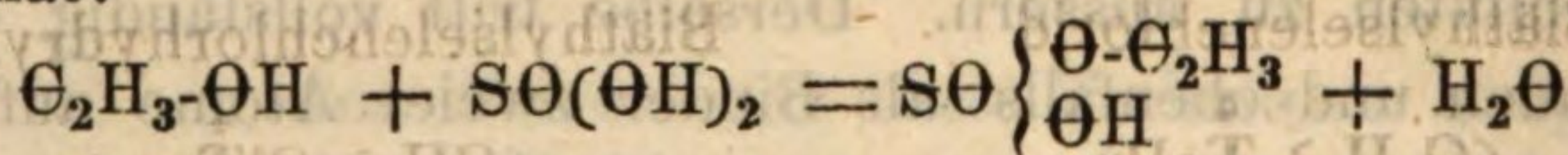
Die Elemente Schwefel, Selen und Tellur entsprechen in ihren Verbindungen mit Kohlenstoff in vieler Beziehung dem Sauerstoff. In Folge der bei denselben stark ausgeprägten Fähigkeit ausser zwei Affinitäten auch deren vier und ebenfalls sechs äussern zu können, weichen sie jedoch in anderen Beziehungen von demselben ab und zeigen eigenthümliche Verhältnisse.

Da Selen- und Tellurverbindungen weniger bekannt sind, so soll in dem Folgenden vorzugsweise das Verhalten des Schwefels dargelegt werden und sollen analoge Verbindungen der beiden anderen Elemente nur hier und da angeführt werden, um das übereinstimmende Verhalten dieser drei Elemente auch in den Verbindungen des Kohlenstoffs zu belegen.

Die Sauerstoffsäuren des Schwefels bilden mit Kohlenstoffverbindungen Aether und Aethersäuren. In denselben findet keine unmittelbare Verbindung der Alkoholradicale mit jenem Elemente statt, sondern die Vereinigung ist durch extraradicalen Sauerstoff vermittelt. Derartige Körper entstehen, wenn sich Aldehyde mit schwefliger Säure oder mit sauren schwefligsauren Salzen unter Ausscheidung von Wasser verbinden. Der Schwefel ist in diesen Verbindungen vierwerthig.

Analoge Verbindungen des sechswerthigen Schwefels entstehen bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Alkohol und von Schwefelsäure-Anhydrid auf Aether.

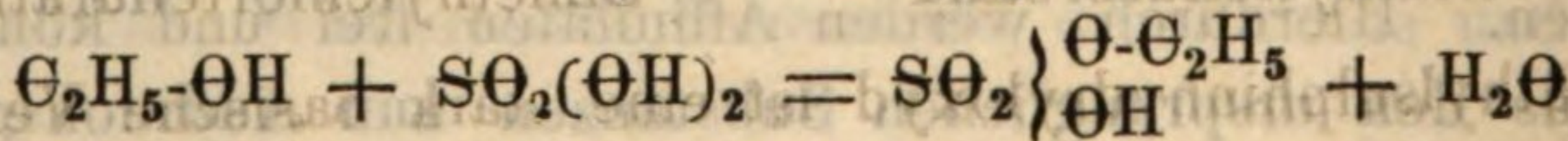
Man hat:



Acetaldehyd

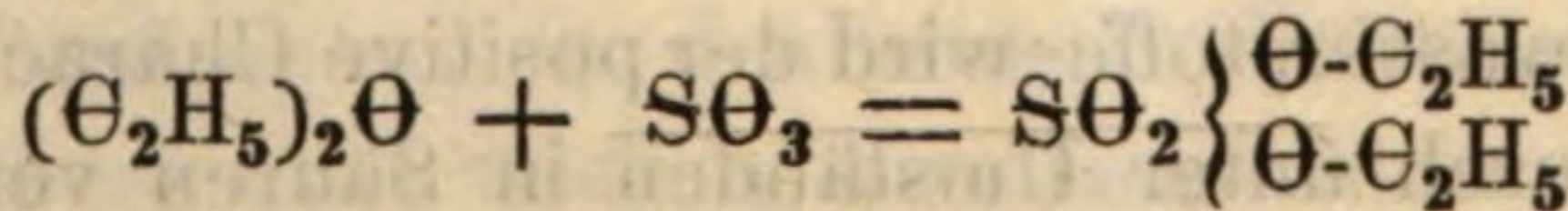
Acetaldehyd-

schwefligesäure



Aethylalkohol

Aethylschwefelsäure



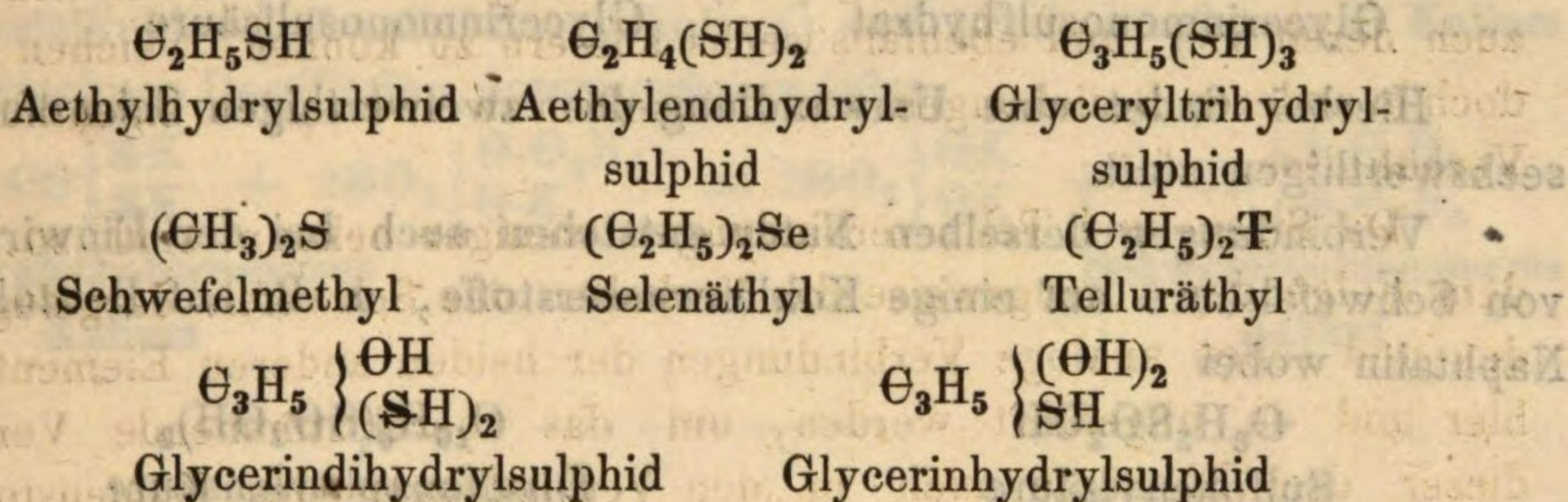
Aethyläther

Schwefelsaures Aethyl

Diese Körper zeigen ganz das Verhalten der gemischten Aether, sie gehen sehr leicht unter Aufnahme von Wasser in Säure und Alkohol oder Aldehyd über.

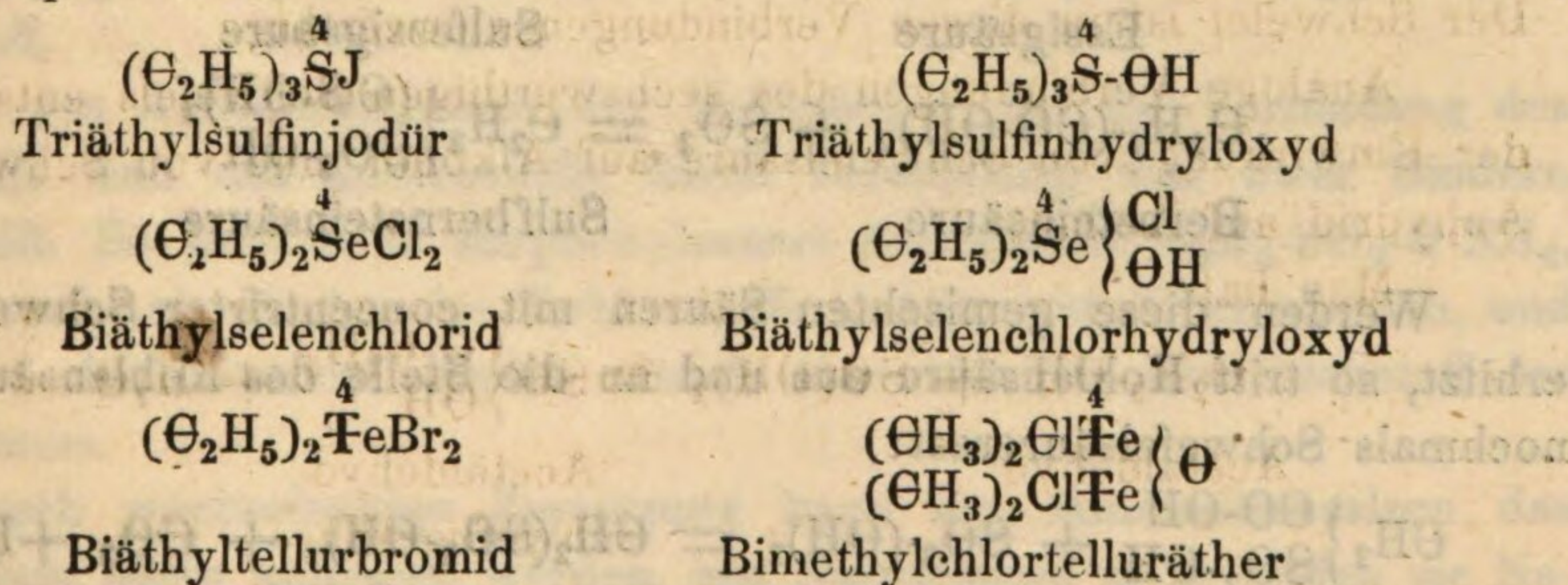
Substanzen, in denen eine directe Vereinigung von Schwefel und Kohlenstoff anzunehmen ist, und welche den Alkoholen entsprechen, entstehen bei der Einwirkung von Haloidäthern auf Kaliumhydrilsulphid oder auf entsprechende Verbindungen. Werden hierbei anstatt der Schwefelwasserstoffmetalle Schwefelmetalle angewandt, so entstehen Verbindungen, welche den Aethern analog sind, und werden, anstatt einfacher Kohlenwasserstoffverbindungen der Halogene, gemischte Verbindungen z. B. Chlorüre und Alkohole in Gebrauch gezogen, so entstehen die entsprechenden gemischten Schwefel- und Sauerstoffverbindungen.

Man kennt z. B. die folgenden Schwefel-, Selen- und Tellurverbindungen dieser Art.



Von diesen Verbindungen verhalten sich diejenigen, welche den Sauerstoffäthern entsprechen, wie bivalente Radicale, indem sie, in Folge des Ueberganges der Elemente Schwefel, Selen und Tellur aus der bivalenten in die quadrivalente Form, sich mit zwei Affinitäten wirksam zeigen können.

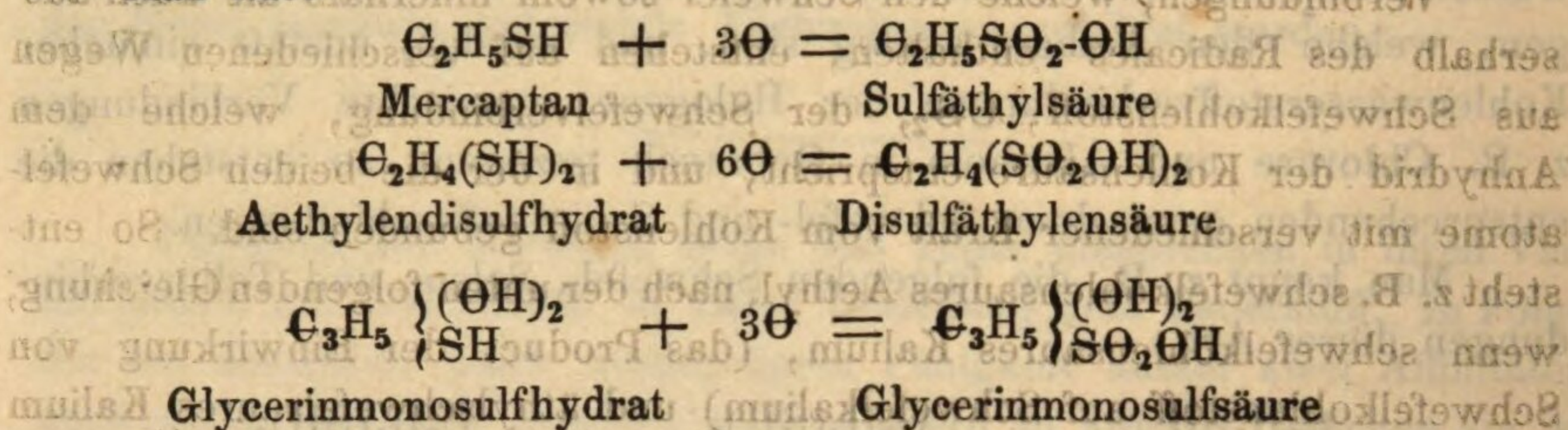
Man kennt z. B. die folgenden Verbindungen der genannten Elemente in quadrivalenter Form.



Triäthylsulphinhydrioxyd ist eine stark basische Verbindung.

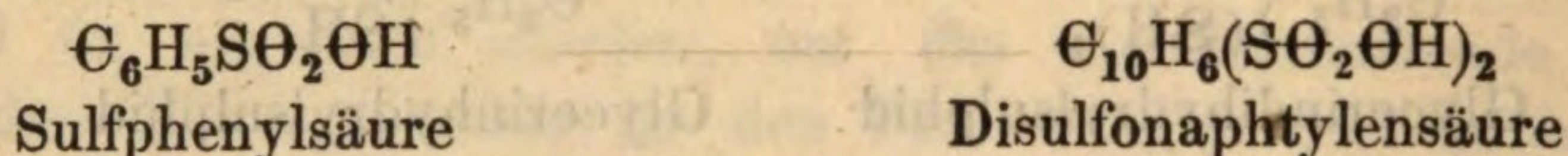
Die Alkohole verlieren bekanntlich bei der Oxydation Wasserstoff und bilden, indem sie Sauerstoff dafür aufnehmen, Säuren. Zwar liefern die denselben entsprechenden Schwefelverbindungen ebenfalls Säuren, wenn Oxydationsmittel darauf einwirken, es findet hierbei aber keine Oxydation von Kohlenstoff statt, sondern es erfolgt Oxydation des Schwefels, es entstehen nicht substituirte Kohlensäuren, sondern substituirte Schwefelsäuren.

Man hat:



Hierbei findet eine Umwandlung des zweiwerthigen Schwefels in sechswerthigen statt.

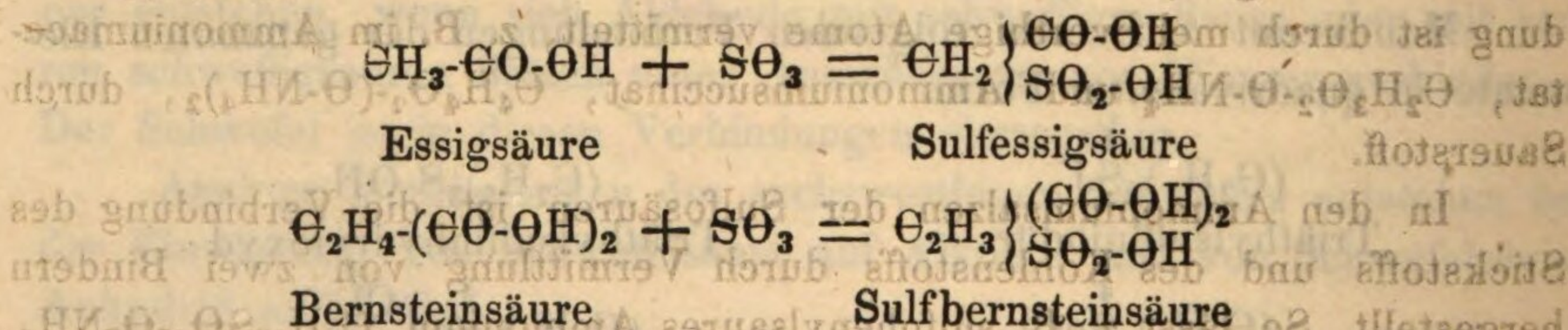
Verbindungen derselben Natur entstehen auch bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf einige Kohlenwasserstoffe, z. B. auf Benzol und Naphtalin wobei



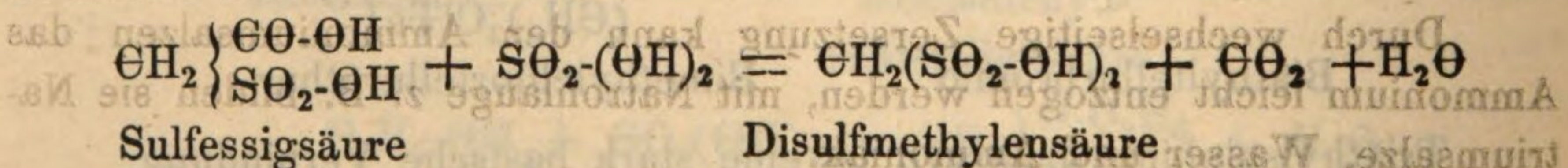
gebildet werden.

Wenn Schwefelsäureanhydrid auf Kohlenstoffsäuren einwirkt, so entstehen gemischte Säuren, welche sowohl Reste der Kohlensäure als auch der Schwefelsäure als Bestandtheile enthalten.

Man hat:

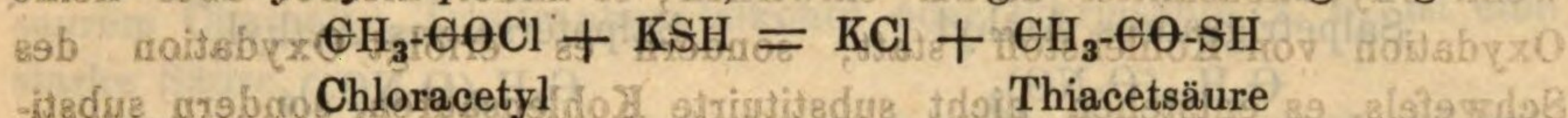


Werden diese gemischten Säuren mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, so tritt Kohlensäure aus und an die Stelle des Kohlensäurerestes nochmals Schwefelsäurerest:



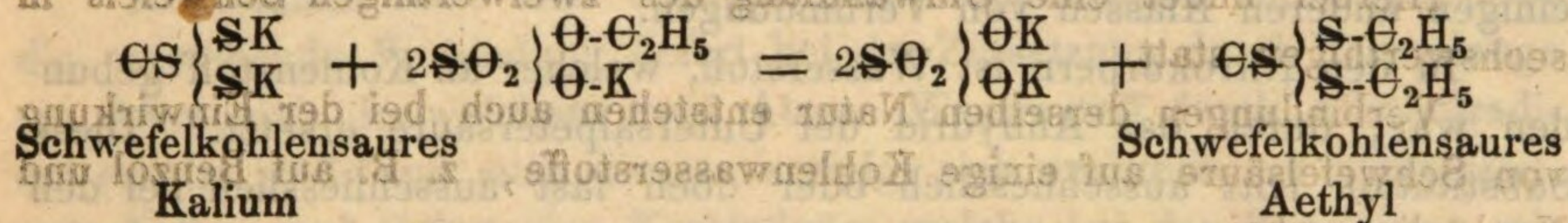
Diese Säuren schliessen sich durch ihre Constitution der Malonsäure $\text{CH}_2(\text{CO}_2\text{H})_2$ an.

Zwar liefert Mercaptan bei der Oxydation nicht die schwefelhaltige Säure, welche der Essigsäure entspricht, doch lässt sich dieselbe auf einem anderen Wege gewinnen. Sie entsteht nämlich, wenn Chloracetyl auf Kaliumhydrilsulphid einwirkt, wie die folgende Gleichung zeigt.



Diese Säure enthält den Schwefel als extraradicales Element.

Verbindungen, welche den Schwefel sowohl innerhalb als auch außerhalb des Radicales enthalten, entstehen auf verschiedenen Wegen aus Schwefelkohlenstoff, CS_2 , der Schwefelverbindung, welche dem Anhydrid der Kohlensäure entspricht, und in der die beiden Schwefelatome mit verschiedener Kraft vom Kohlenstoff gebunden sind. So entsteht z. B. schwefelkohlensaures Aethyl, nach der unten folgenden Gleichung, wenn schwefelkohlensaures Kalium, (das Product der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Schwefelkalium) und äthylschwefelsaures Kalium der trocknen Destillation unterworfen werden.



Stickstoff manifestirt ebenfalls eine grosse Mannigfaltigkeit in seinen Verbindungen mit Kohlenstoff.

Mit Wasserstoff verbunden, als Ammonium, bildet der Stickstoff einen Bestandtheil vieler Salze organischer Säuren. In diesen findet sich keine directe Vereinigung von Kohlenstoff und Stickstoff, sondern die Verbindung ist durch mehrwerthige Atome vermittelt, z. B. im Ammoniumacetat, $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{-O-NH}_4$ und Ammoniumsuccinat, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2\text{-(O-NH}_4)_2$, durch Sauerstoff.

In den Ammoniumsalzen der Sulfosäuren ist die Verbindung des Stickstoffs und des Kohlenstoffs durch Vermittlung von zwei Bindern hergestellt. So lässt z. B. sulfphenylsaures Ammonium, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-SO}_2\text{-O-NH}_4$, den Schwefel als Binder des Kohlenstoffs und Sauerstoffs erscheinen, und ein Atom des letzteren bindet durch eine Affinität den Stickstoff des Ammoniums.

Durch wechselseitige Zersetzung kann den Ammoniumsalzen das Ammonium leicht entzogen werden, mit Natronlauge z. B. bilden sie Natriumsalze, Wasser und Ammoniak.

In den salpetersauren und salpetrigsauren Aethern ist gleichfalls keine unmittelbare Verbindung des Stickstoffs und des Kohlenstoffs vorhanden, auch hier ist die Verbindung durch mehrwerthige Elemente vermittelt. Derselbe Fall liegt bei den Salzen der organischen Basen mit den Säuren

des Stickstoffs vor. Letzterer ist mit dem Kohlenstoff der Base nicht unmittelbar verbunden.

Man kennt z. B. die folgenden Verbindungen dieser Art.

$\text{C}_2\text{H}_5\text{-}\Theta\text{-NO}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{-}\Theta\text{-NO}_2$
Salpetrigsaures Aethyl	Salpetersaures Aethyl
$\text{C}_5\text{H}_{10}(\text{-NO})_2$	$\text{C}_6\text{H}_8(\text{-NO}_2)_6$
Salpetrigsaures Amylen	Salpetersaurer Mannit
$\text{N}_2\text{C}\Theta\text{H}_5\text{-}\Theta\text{-NO}_2$	$\text{NC}_6\text{H}_8\text{-}\Theta\text{-NO}_2$
Salpetersaurer Harnstoff	Salpetersaures Anilin.

Auch in diesen Verbindungen ist die Trennung des Stickstoffs und des Kohlenstoffs, in so weit sie durch die Vermittlung von Sauerstoff verbunden sind, durch wechselseitige Zersetzung leicht herbeizuführen.

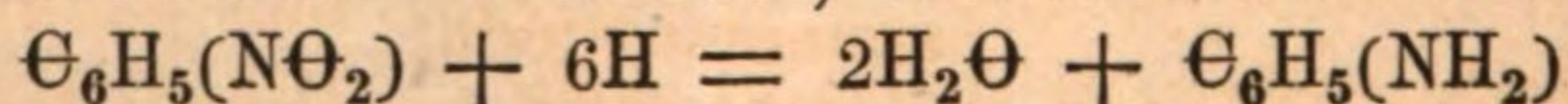
Eine directe Verbindung des Kohlenstoffs und Stickstoffs zeigt sich bei den Nitro- und Cyanverbindungen, bei den Aminen, Amiden und einigen anderen Klassen von Verbindungen.

In den Nitrokörpern ist Wasserstoff, welcher an Kohlenstoff gebunden war, durch das Anhydrid der Untersalpetersäure ersetzt. Diese Substitution tritt ausschliesslich oder doch fast ausschliesslich bei den aromatischen Körpern ein, und zwar bei den verschiedenartigsten Substanzen der aromatischen Reihen und für ein Atom oder mehrere Atome Wasserstoff.

Man hat z. B.

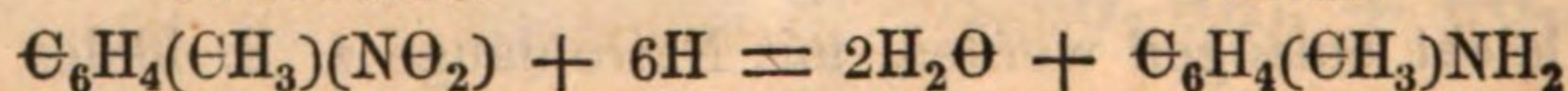
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-NO}_2$	$\text{C}_9\text{H}_{10}(\text{NO}_2)_2$	$\text{C}_{10}\text{H}_5(\text{NO}_2)_3$
Nitrobenzol	Binitrocumol	Trinitronaphtalin
$\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{OH}$	$\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH}$	$\text{C}_7\text{H}_5(\text{NO}_2)_2\text{OH}$
Nitrophenylalkohol	Trinitrophenylalkohol	Binitrocressylalkohol
$\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{C}\Theta_2\text{H}$	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{-SO}_3\text{H}$	$\text{C}_8\text{H}_6(\text{NO}_2)\text{C}\Theta_2\text{H}$
Nitrobenzoesäure	Nitrosulfphenylsäure	Nitrozimmtsäure

Die Nitroverbindungen zeigen den Salzen des Ammoniums, der Salpetrigsäure und Salpetersäure gegenüber eine sehr grosse Beständigkeit, so unterliegen sie keiner doppelten Zersetzung mit anderen Verbindungen. Beim Erhitzen explodiren sie jedoch mehr oder weniger leicht, und durch nascirenden Wasserstoff kann ihnen Sauerstoff entzogen werden, indem sie dabei Wasserstoff aufnehmen, verwandeln sie sich in Amine.



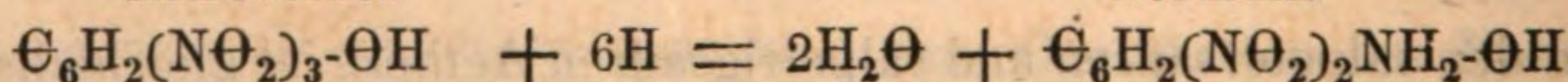
Nitrobenzol

Anilin



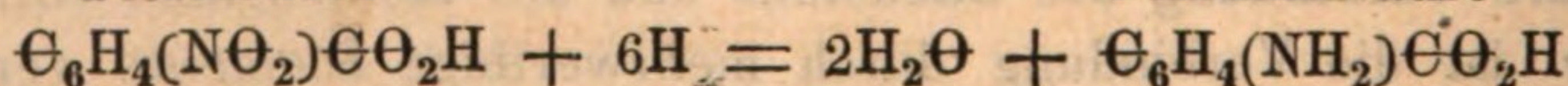
Nitrotoluol

Toluidin



Picrinsäure

Pikraminsäure



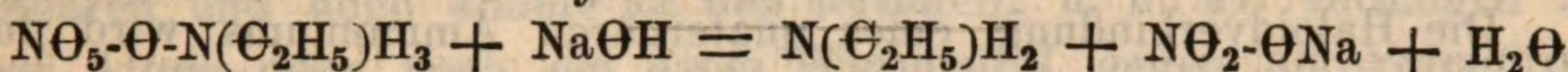
Nitrobenzoesäure

Amidobenzoesäure

Die nitrierten Kohlenwasserstoffe sind neutrale Körper, sie geben basische Amine. Durch Substitution von Untersalpetersäureanhydrid für Wasserstoff in den Alkoholen entstehen Verbindungen von entschieden saurem Character, Trinitrophenylalkohol oder Pikrinsäure z. B. ist eine starke Säure.

Die Amine entstehen ausser aus den Nitrokörpern noch auf verschiedenen anderen Wegen. Lässt man z. B. Salpeteräther und Ammoniak zusammentreten, so findet eine Vereinigung dieser Substanzen statt, es bildet sich salpetersaures Aethylammonium:

$\text{NO}_2\text{-O-C}_2\text{H}_5 + \text{NH}_3 = \text{NO}_2\text{-O-N(C}_2\text{H}_5)_3$
und dieses liefert beim Kochen mit Natronlauge neben salpetersaurem Natrium und Wasser: Aethylamin.



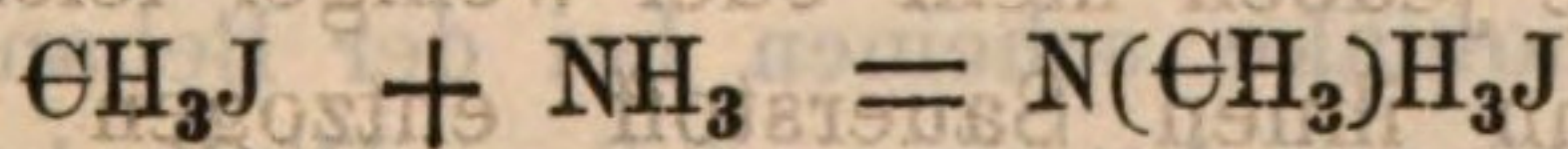
Salpetersaures
Aethylammonium

Aethylamin

Aethylamin lässt sich ebenfalls mit Salpeteräther verbinden, und die entstehende Verbindung liefert bei der Zersetzung durch Natronlauge ein Ammoniak in welchem zwei Atome Wasserstoff durch Alkoholradical ersetzt sind, und auch dieses vereinigt sich nochmals mit salpetersaurem Aether und liefert eine Verbindung, welche bei der Zersetzung mit Natronlauge ein Ammoniak gibt, welches alle drei Atome Wasserstoff gegen Alkoholradical ausgetauscht hat.

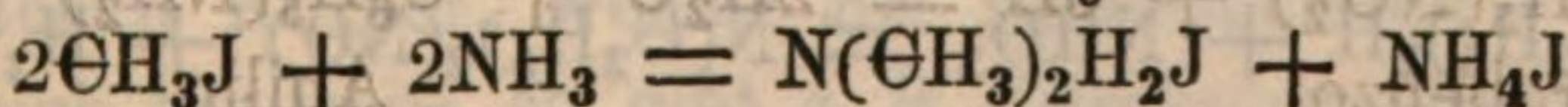
Die Substitution des Wasserstoffs des Ammoniaks lässt sich durch die verschiedenen Alkoholradicale herbeiführen und man bezeichnet die substituirten Ammoniake, wenn sie ein Atom Wasserstoff gegen Alkoholradical ausgetauscht haben als primäre Ammoniake, wenn sie zwei Wasserstoffatome ausgetauscht haben als secundäre, und wenn sie drei Atome Wasserstoff gegen Alkoholradicale vertauscht haben als tertiäre Ammoniake.

Dieselben entstehen auch als substituirte Ammoniumsalze, wenn Haloidäther auf Ammoniak einwirkt, und zwar entstehen in diesem Falle gleichzeitig verschiedene Substitutionsproducte, indem sich Ammoniumsalz daneben bildet.



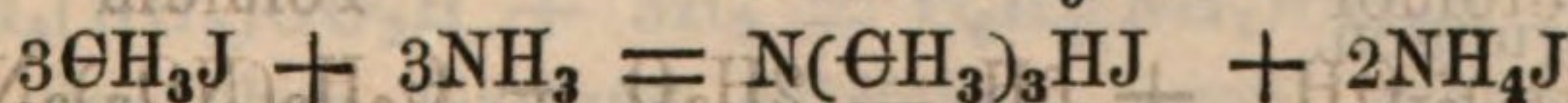
Methyl-

ammoniumjodür



Dimethyl-

ammoniumjodür



Trimethyl-

ammoniumjodür

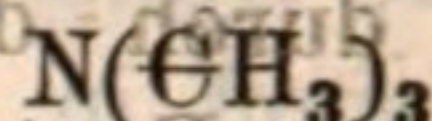
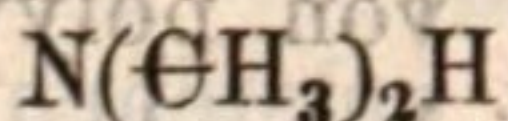
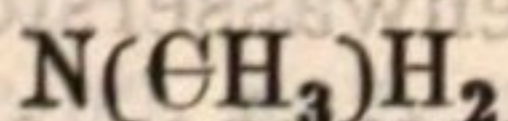
Beim Kochen mit Natronlauge liefern auch diese Salze substituirte Ammoniake.

Man hat:

Primäres Ammoniak

Secundäres Ammoniak

Tertiäres Ammoniak



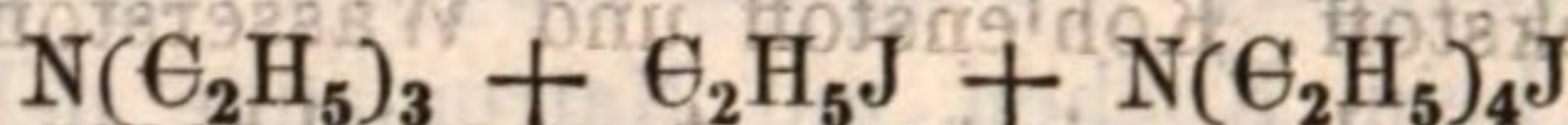
Methylamin

Dimethylamin

Trimethylamin

Diese Ammoniake vereinigen sich sämmtlich noch mit Haloidäther, wobei aus den primären Ammoniakten secundäre und tertiäre Ammoniumsalze, aus den secundären Ammoniakten tertiäre Ammoniumsalze gebildet werden.

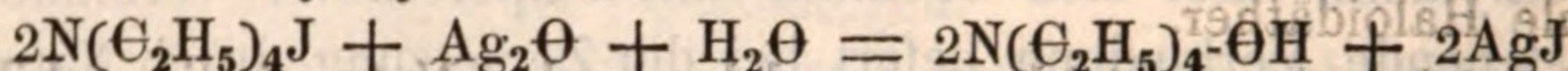
Die tertiären Ammoniake vereinigen sich mit Haloidäther zu Salzen quaternärer Ammoniumbasen.



Triäthylamin

Tetraäthylammoniumjodür

Die Haloidverbindung eines quaternären Ammoniums wird durch Natronlauge nicht zersetzt, demselben kann aber das Haloid durch feuchtes Silberoxyd entzogen werden, wobei dasselbe durch Wasserrest ersetzt wird und das Oxydhydrat eines substituirtten Ammoniums entsteht.

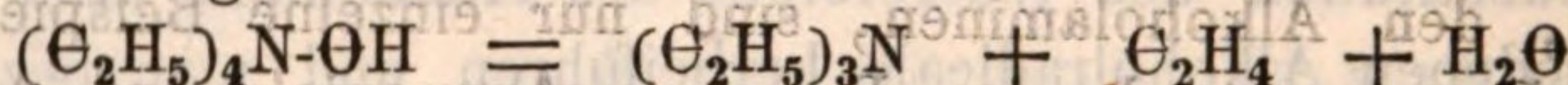


Tetraäthylam.-jodür

Tetraäthylam.-hydr.

In den Ammoniakten tritt der Stickstoff dreiwertig auf, während er in den Ammoniumverbindungen mit fünf Affinitäten wirksam ist.

Beim Erhitzen zerfallen die Ammoniumhydroxyde in flüchtige tertiäre Basen, Kohlenwasserstoff und Wasser, wie die folgende Gleichung beispielsweise zeigt.

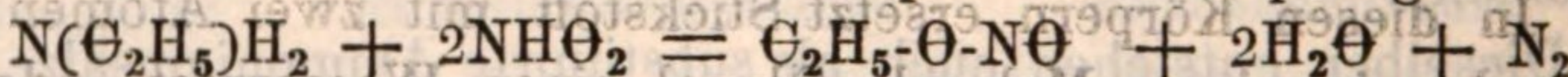


Tetraäthylam.-hydr.

Triäthylamin

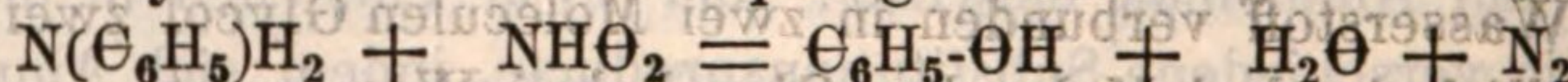
Aethylen

Die substituirtten Ammoniake sind sehr beständige Verbindungen. Jedoch zerfallen die primären Basen bei der Behandlung mit salpetriger Säure, indem der Alkohol entsteht, dessen Radical sie enthalten. Oefters entsteht hierbei statt des Alkohols der entsprechende Salpetrigsäureäther:



Aethylamin

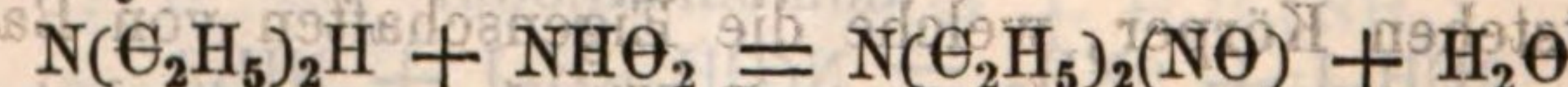
Salpetrigs. Aether



Anilin

Phenylalkohol

Die secundären Ammoniake scheinen bei der Behandlung mit salpetriger Säure nicht in analoger Art zu zerfallen; Diäthylamin bildet damit Nitrosoäthylin und Wasser:



Diäthylamin

Nitrosoäthylin

Die tertiären Ammoniake endlich erleiden durch salpetrige Säure keine Veränderungen.

In den secundären und tertiären Ammoniakbasen können die zwei oder drei Atome Wasserstoff, welche substituirt sind, durch zwei oder drei monovalente Alkoholradicale oder durch polyvalentes Alkoholradical ersetzt sein.

Durch das Eintreten von mehrwerthigen Radicalen in mehrere Molecule Ammoniak oder Ammonium für Wasserstoff, oder was dasselbe sagt, durch die Vereinigung von polyvalenten Kohlenwasserstoffen mit mehreren Resten des Ammoniaks oder Ammoniums entstehen complicirtere Basen, welche in einem Molecule zwei oder mehrere Atome Stickstoff enthalten.

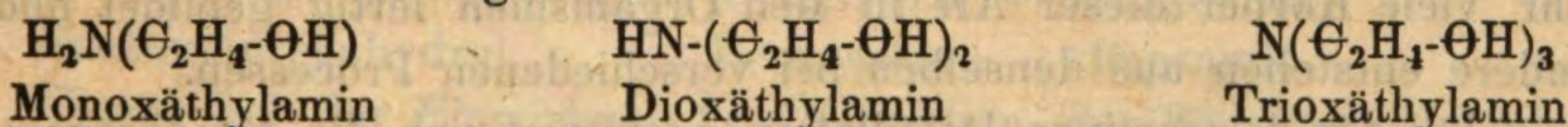
So gibt Aethylen Veranlassung zu der Bildung des Aethylendiamins $\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$ und Diphenyl zu der des Benzidins $\text{C}_{12}\text{H}_8(\text{NH}_2)_2$

Man kennt viele Basen, Producte der Lebensthätigkeit der Organismen oder Producte der Zersetzung organischer Gebilde, welche nur die drei Elemente Stickstoff, Kohlenstoff und Wasserstoff enthalten. Einige derselben gehören zu den primären Ammoniakbasen, andere zu den secundären und noch andere zu den tertiären, d. h. sie vermögen noch zwei Atome oder noch ein Atom Wasserstoff gegen Alkoholradical zu vertauschen. Die tertiären Ammoniakbasen enthalten keinen substituierbaren Wasserstoff mehr und verbinden sich daher nur noch mit einem Molecule Haloidäther.

In vielen Ammoniakbasen, welche in der Natur fertig gebildet vorkommen, scheint der Wasserstoff durch polyvalente Radicale substituiert zu sein.

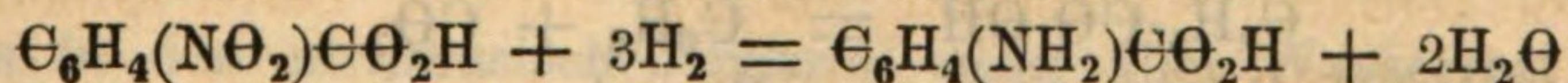
Von einer eigenthümlichen Klasse von gemischten basischen Verbindungen, den Alkoholaminen, sind nur einzelne Beispiele bekannt. Derartige Basen entstehen z. B. wenn Ammoniak auf Aethylenoxyd einwirkt.

Man kennt die folgenden Basen dieser Art:

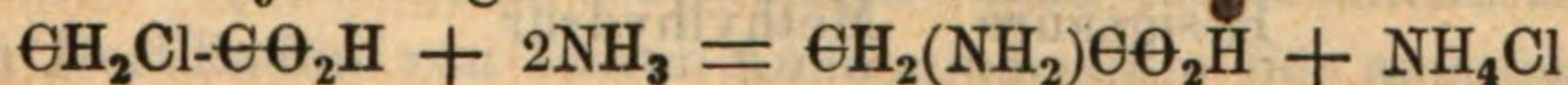


In diesen Körpern ersetzt Stickstoff mit zwei Atomen Wasserstoff verbunden in einem Molecule Glycol einen Wasserrest, oder mit einem Atome Wasserstoff verbunden in zwei Moleculen Glycol zwei Wasserreste oder endlich in drei Moleculen Glycol drei Wasserreste.

Durch die Umwandlung der Nitrosäuren in Aminsäuren (Amidosäuren) entstehen Körper, welche die Eigenschaften von Basen und von Säuren zugleich besitzen; so gibt z. B. Nitrobenzoesäure bei der Behandlung mit nascirendem Wasserstoff Amidobenzoessäure.



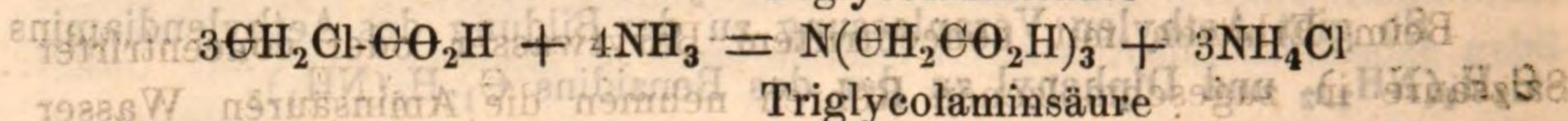
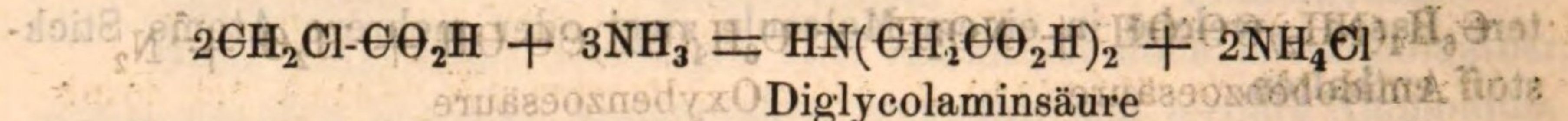
Säuren derselben Gattung entstehen auch, wenn Ammoniak auf chlor-, brom oder jodhaltige substituirte Säuren einwirkt.



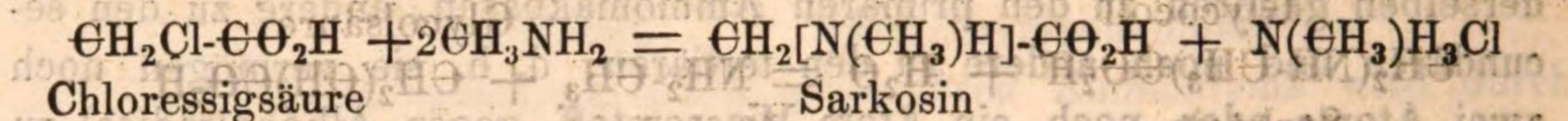
Chloressigsäure

Glycocoll

Neben dem Glycocoll entstehen bei dieser Zersetzung noch zwei andere Verbindungen, indem nicht nur ein Atom Wasserstoff aus einem Molecule Ammoniak austreten kann, sondern auch zwei oder drei Atome austreten können, so dass secundäre und tertiäre Aminsäuren entstehen.

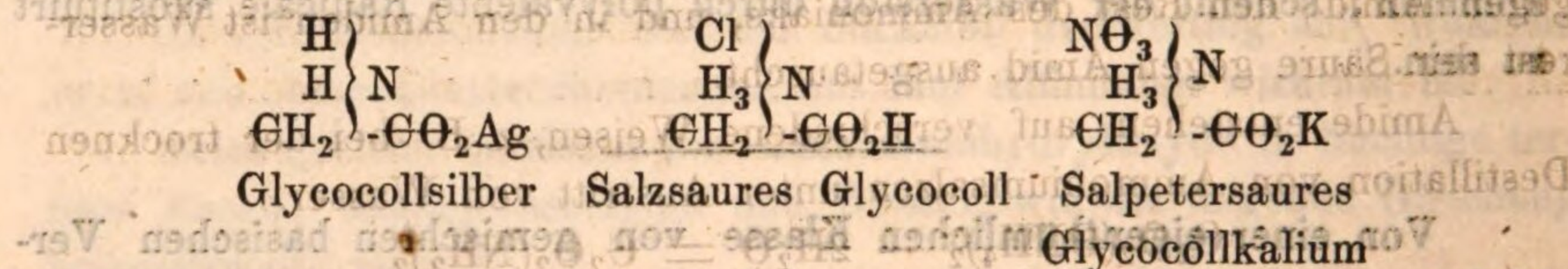


Werden bei der Zersetzung der Chloressigsäure anstatt Ammoniak substituirte Basen benutzt, so entstehen complicirtere Verbindungen. Methylamin z. B. liefert mit Chloressigsäure Sarkosin.



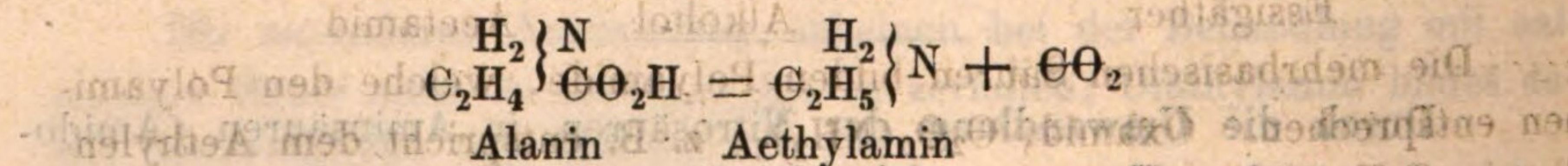
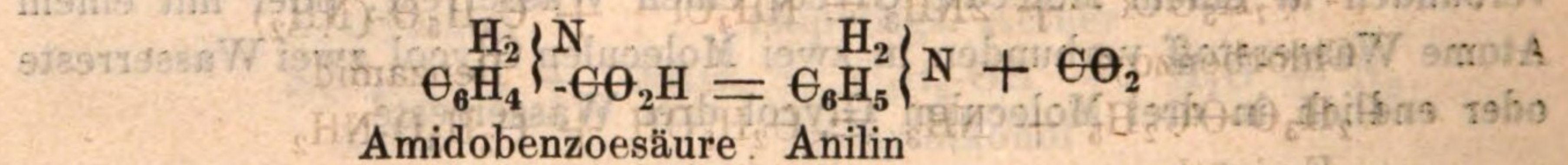
Amidobenzoessäure, Glycocoll und Sarkosin sind Combinationen eines substituirten Ammoniaks mit einer Säure, sie besitzen die Eigenschaften beider. Es sind Verbindungen bekannt, in welchen diese Körper als Säuren, als Basen, oder gleichzeitig in beiden Eigenschaften fungiren.

Man hat z. B.:

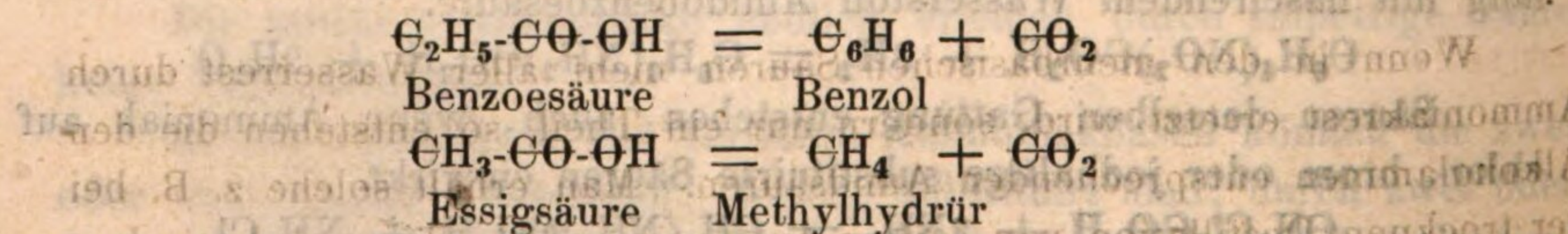


Die Aminsäuren sind dadurch sehr merkwürdig, dass sie den chemischen Gegensatz von Säure und Base in sich vereinigen; sie scheinen für die belebte Natur eine sehr grosse Bedeutung zu besitzen, indem sich sehr viele Körper dieser Art in den Organismen fertig gebildet finden. Andere entstehen aus denselben bei verschiedenen Processen.

Bei der destructiven Destillation zersetzen sich die Amidosäuren in eine Base und in Kohlensäure.

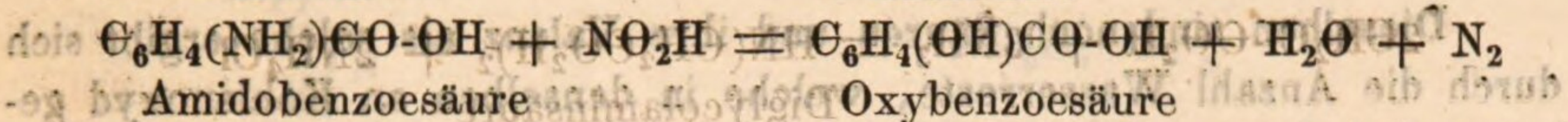
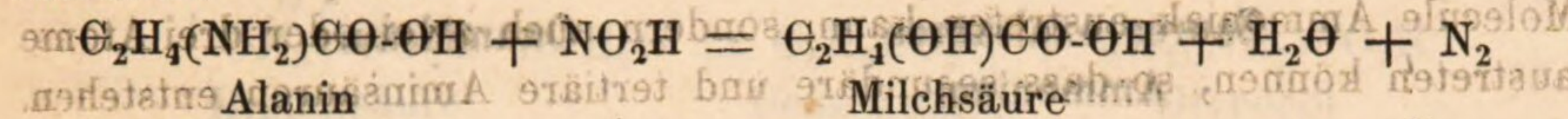


Diese Zersetzung entspricht derjenigen der Kohlenstoffsäuren in Kohlenwasserstoffe und Kohlensäure.

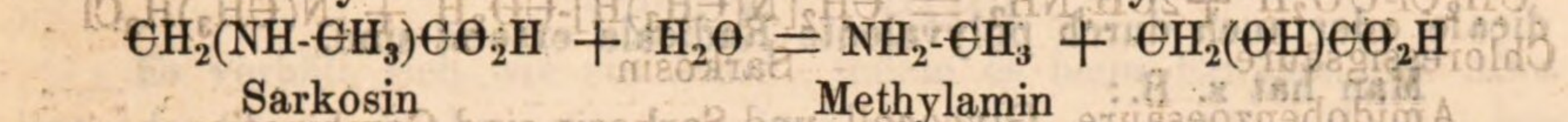
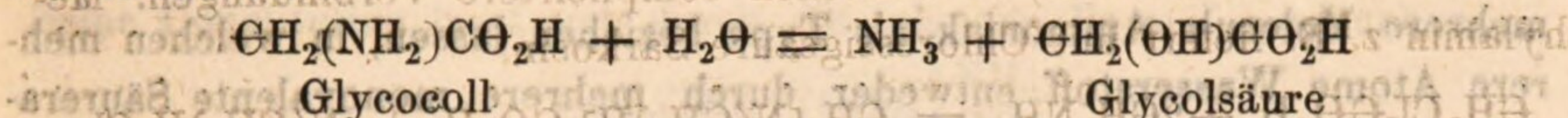


Werden die Amidosäuren mit salpetriger Säure behandelt, so ent-

stehen Alkoholsäuren daraus, wie aus den substituirt^{en} Basen Alkohole entstehen.

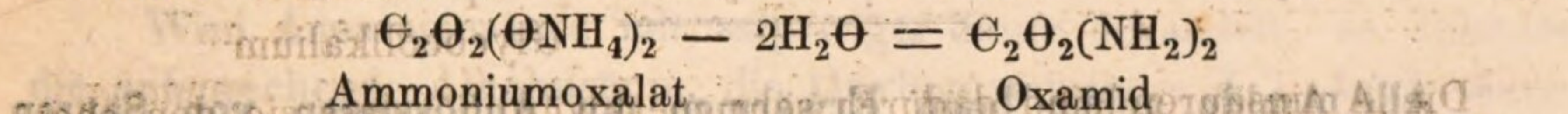


Beim Erhitzen mit concentrirtem Barytwasser oder concentrirter Salzsäure in zugeschmolzenen Röhren nehmen die Aminsäuren Wasser auf und sie zerfallen in Ammoniak oder substituirte Ammoniake und in Alkoholsäuren.

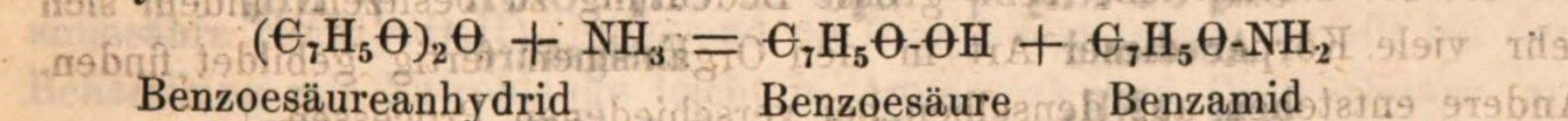


Wie sich die Alkohole zu den Aminen verhalten, so verhalten sich die Säuren zu den Amiden. In den Aminen ist alkoholischer Wasserrest gegen Amid, den Rest des Ammoniaks, und in den Amiden ist Wasserrest der Säure gegen Amid ausgetauscht.

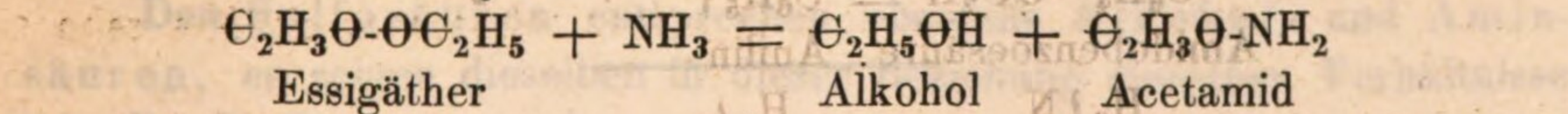
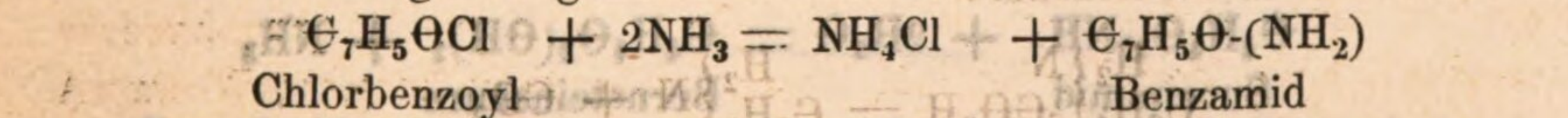
Amide entstehen auf verschiedene Weisen, z. B. bei der trocknen Destillation von Ammoniumsalzen unter Austritt von Wasser.



Dann entstehen solche bei der Einwirkung von Ammoniak auf Säureanhydride.

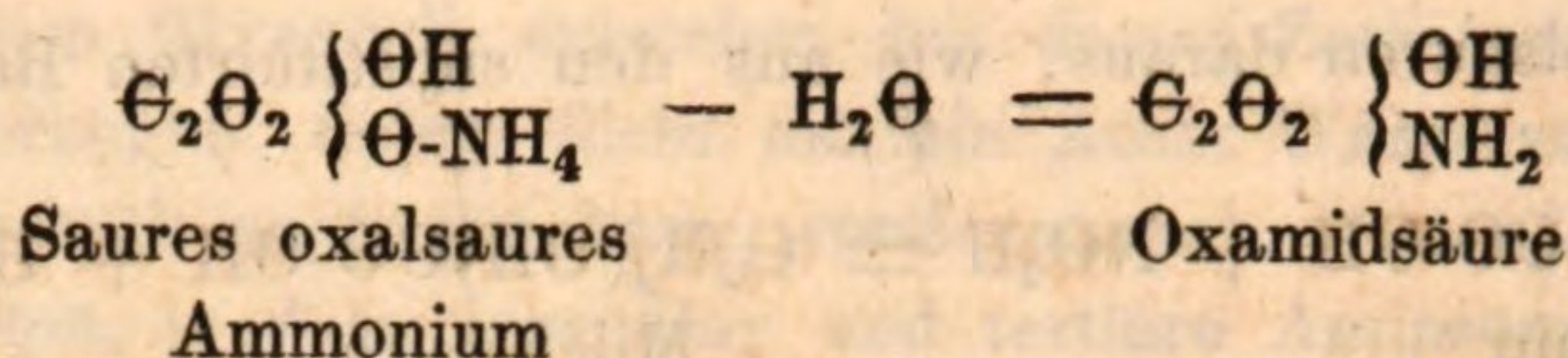


Weiter bei der Einwirkung von Chlorüren der Säureradicale oder bei der Einwirkung von gemischten Aethern auf Ammoniak.



Die mehrbasischen Säuren bilden Polyamide, welche den Polyaminen entsprechen. Oxamid, $\text{C}_2\text{O}_2(\text{NH}_2)_2$, z. B. entspricht dem Aethylen-diamin $\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$.

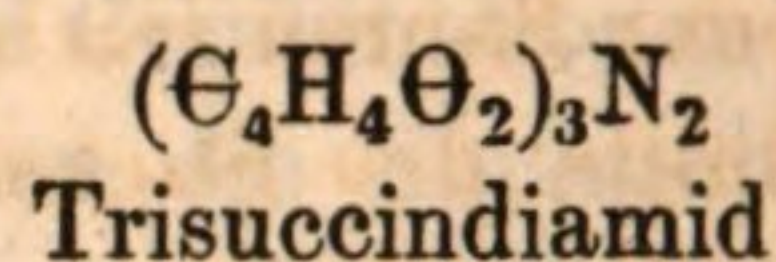
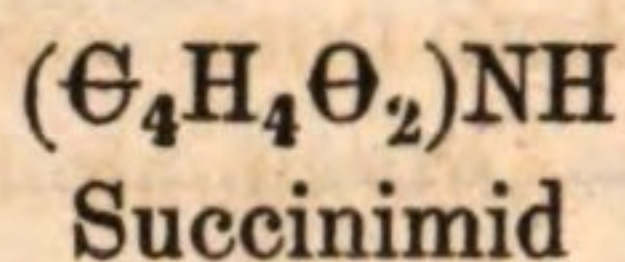
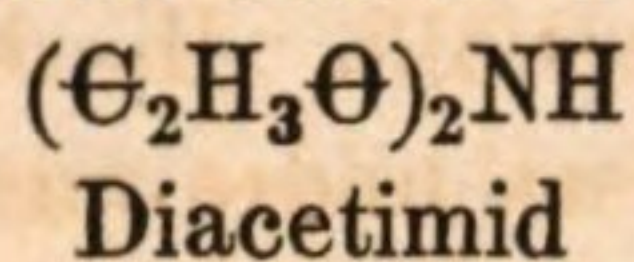
Wenn in den mehrbasischen Säuren nicht aller Wasserrest durch Ammoniakrest ersetzt wird, sondern nur ein Theil, so entstehen die den Alkoholaminen entsprechenden Amidsäuren. Man erhält solche z. B. bei der trocknen Destillation von sauren Ammoniumsalzen der mehrbasischen Säuren.



Dieselben sind noch Säuren und ihre Valenz als solche ergibt sich durch die Anzahl Wasserreste, welche in denselben an Kohlenoxyd gelagert sind.

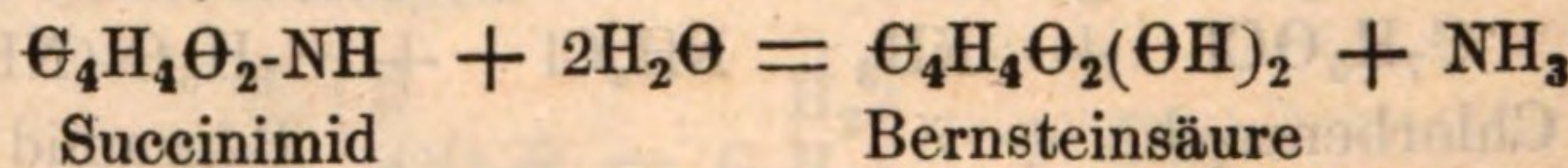
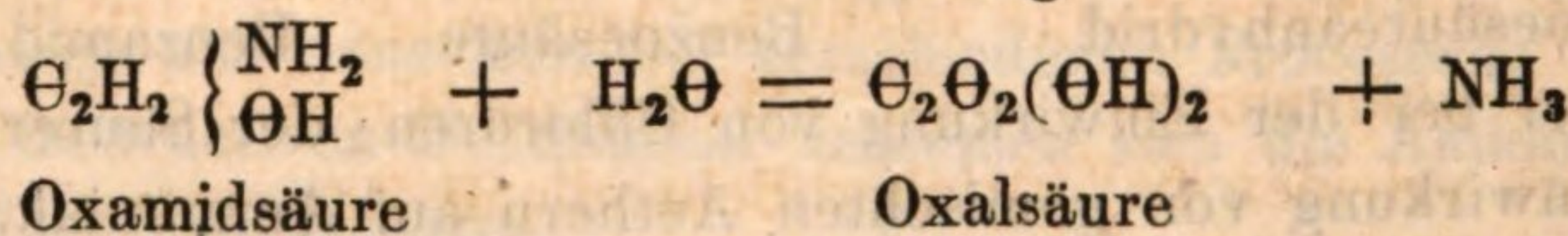
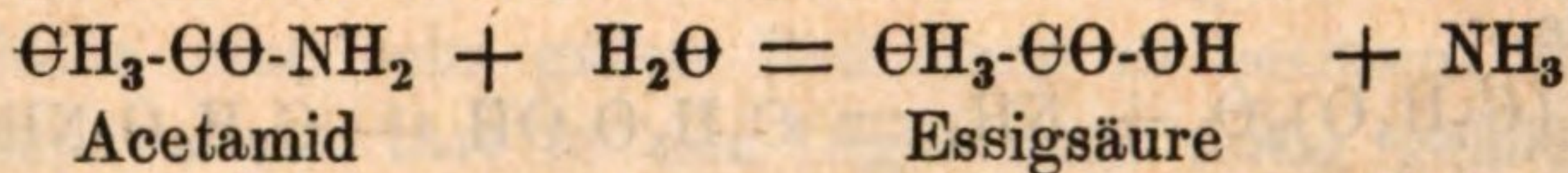
Einige Körper sind bekannt, welche sich auf ein Molecul oder auf mehrere Molecule Ammoniak als Type beziehen lassen, in welchen mehrere Atome Wasserstoff entweder durch mehrere monovalente Säureradicale oder auch durch polyvalente Radicale ersetzt sind.

Man hat z. B.:

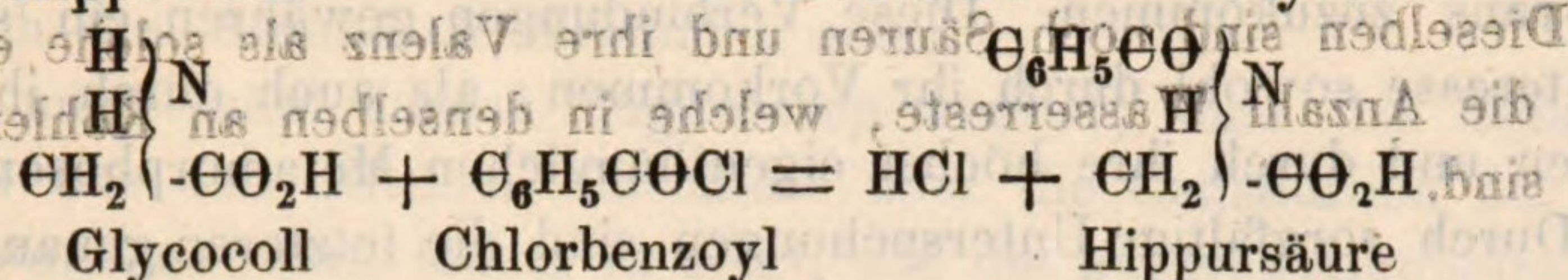
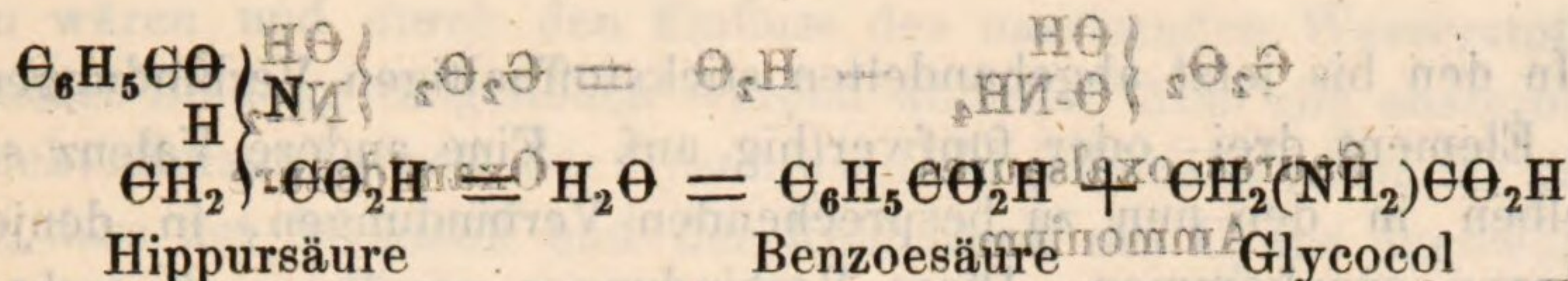


Die primären Amide sind noch schwache Basen, die secundären Amide (Imide) sind neutrale Körper oder schwache Säuren, indem das nicht an Kohlenstoff gebundene Atom Wasserstoff durch Metall ersetzt werden kann. Die tertiären Amide sind Verbindungen indifferenter Natur, welche leicht Zersetzung erleiden.

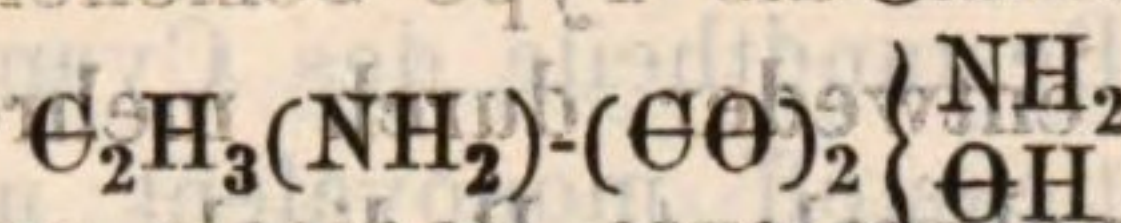
Alle Amide gehen beim Erwärmen mit Auflösungen von Säuren oder Basen in Ammoniak und Säure unter Aufnahme von Wasser über.



Mehrere in der Natur vorkommende Körper zeigen die Combination von Amiden und von Aminen mit Säuren. So ist die Hippursäure Glycocoll, in welchem ein Atom des Wasserstoffs, welcher mit dem Stickstoff direct verbunden ist, durch das Radical der Benzoesäure (Benzoyl) substituirt ist. Sie verhält sich wie ein Amid, indem sie leicht unter Aufnahme von Wasser in Säure und Ammoniak zerfällt. Das entstehende Ammoniak ist aber eine Aminsäure. Sie entsteht wie ein Amid durch die Einwirkung von Chlorbenzoyl auf Glycocoll.

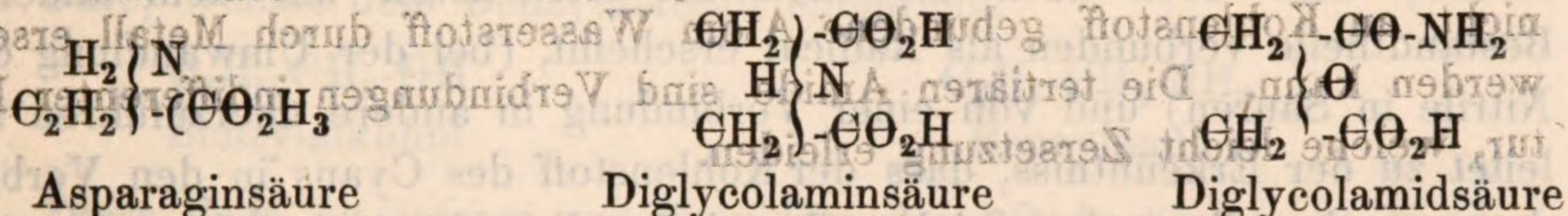


Das in verschiedenen Pflanzen vorkommende Asparagin ist die Amid-säure einer zweibasischen Aminsäure, es ist Aminbernsteinsäureamidsäure. Seine Constitution lässt sich durch die folgende Formel ausdrücken:



Es verhält sich wie ein Amid, indem es beim Erhitzen mit Alkalien oder Säuren leicht unter Aufnahme von Wasser zerfällt. Hierbei tritt die Hälfte des Stickstoffs als Ammoniak aus, der Rest bildet mit einem Theile des aufgenommenen Wassers Aminbernsteinsäure, (Asparaginsäure). Letztere ist isomer mit der Diglycolamin- und der Diglycolamidsäure.

Man hat:

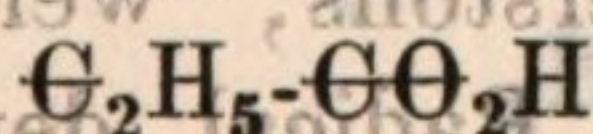


Wird Asparaginsäure mit salpetriger Säure behandelt, so entsteht die entsprechende Alkololsäure, die Oxybernsteinsäure d. i. Aepfelsäure, $\text{C}_2\text{H}_3(\text{OH})(\text{COOH})_2$. Die Diglycolaminsäure entspricht den secundären Basen, sie liefert dem entsprechend mit salpetriger Säure Nitrosodiglycolaminsäure $\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2(\text{NO})$, und die Diglycolamidsäure zerfällt bei der Behandlung mit Natronlauge leicht in Ammoniak und Diglycolsäure, indem Wasser aufgenommen wird. Weder die Asparagin- noch die Diglycolaminsäure erleiden bei gleicher Behandlung Zersetzung.

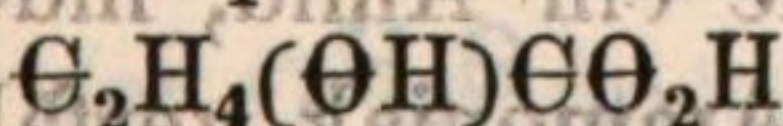
Den Sulfosäuren entsprechen ebenfalls Alkohol- und Aminsäuren, es zeigen dieselben in dieser Beziehung dieselben Verhältnisse wie die Carbonsäuren.

Man hat:

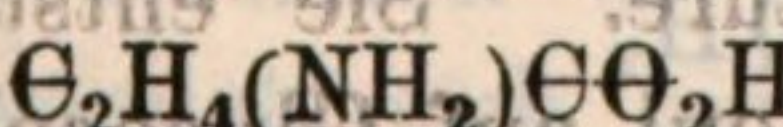
Carbonsäuren



Propionsäure

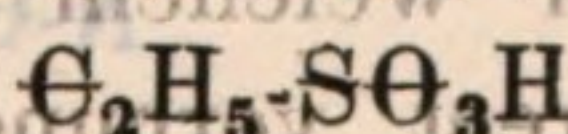


Milchsäure

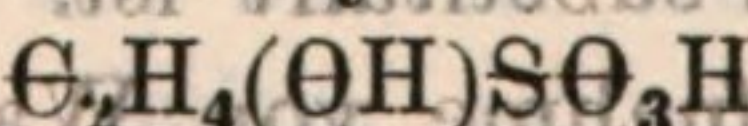


Alanin

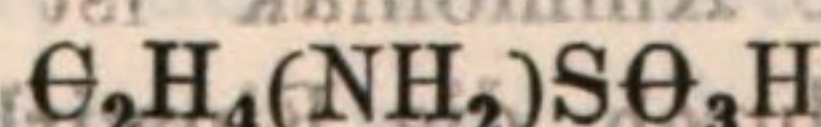
Sulfosäuren



Sulfäthylsäure



Isäthionsäure

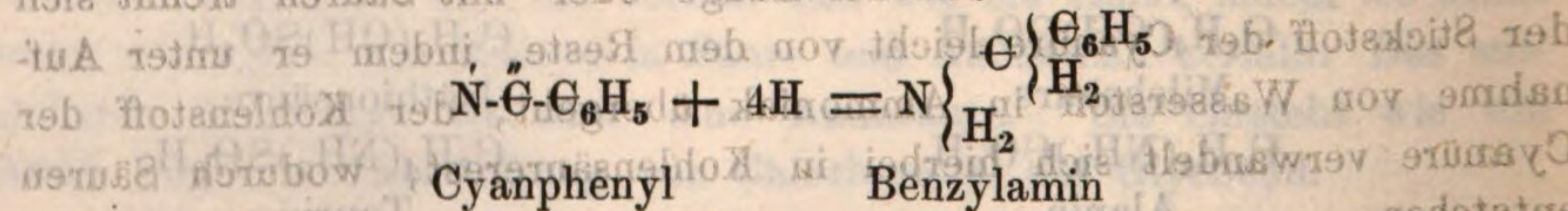
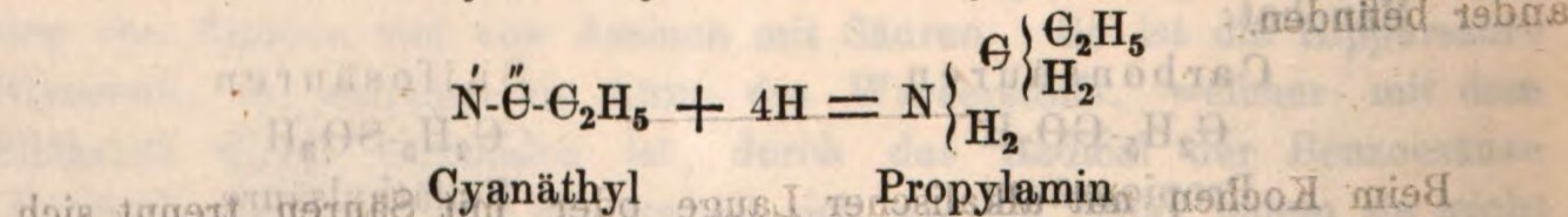
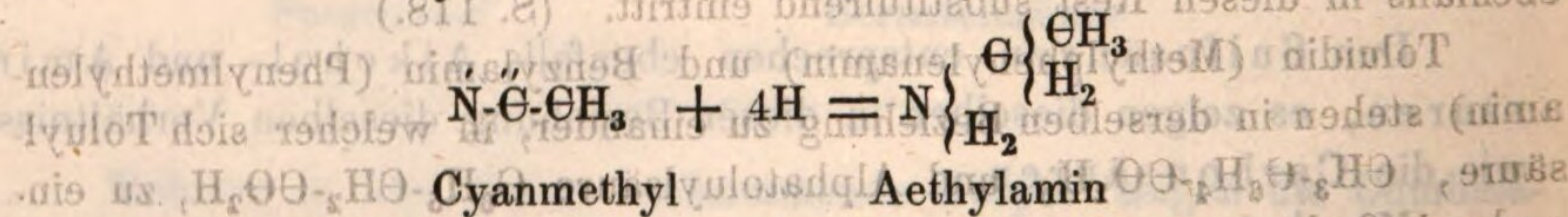
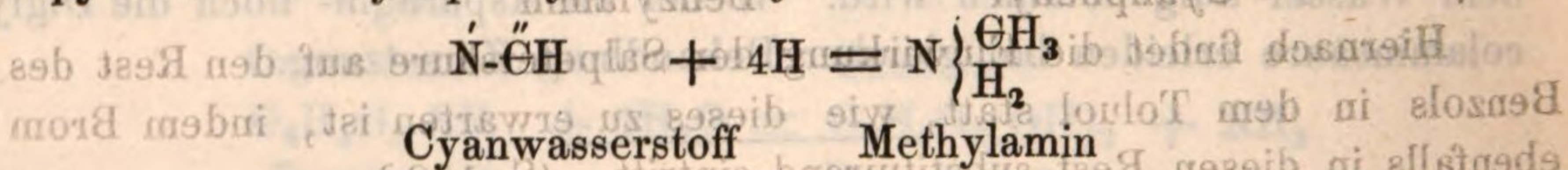


Taurin.

In den bis jetzt abgehandelten stickstoffhaltigen Verbindungen tritt dieses Element drei- oder fünfwerthig auf. Eine andere Valenz scheint demselben in den nun zu besprechenden Verbindungen, in denjenigen des Cyans zuzukommen. Diese Verbindungen gewähren ein sehr grosses Interesse sowohl durch ihr Vorkommen, als auch durch ihre Eigenschaften und durch ihre höchst eigenthümlichen Metamorphosen.

Durch sorgfältige Untersuchungen sind die letzteren genau erforscht worden, so dass der Gang derselben mit grosser Sicherheit festgestellt worden ist. Der Grund der zahlreichen Metamorphosen der Cyanverbindungen liegt, wie es scheint, in den eigenthümlichen und ungewöhnlichen Valenzverhältnissen der Bestandtheile des Cyans.

Ist im Cyan der Stickstoff monovalent und der Kohlenstoff bivalent enthalten, so würde letzterer als Binder des Stickstoffs und des Elementes oder der Gruppe von Elementen, welche in der betreffenden Verbindung vorhanden sind, erscheinen. Die Thatsache, dass der Stickstoff mit dem Kohlenstoff verbunden sehr oft als Radical (Cyan) auftritt, und als solches von einer Verbindung in andere übertragen werden kann, ferner, dass doch auch bisweilen der Kohlenstoff mit dem anderen Bestandtheile verbunden als Radical erscheint, (bei der Umwandlung der Nitrile in Säuren) und von einer Verbindung in andere überzuführen ist, leitet zu der Erkenntniss, dass der Kohlenstoff des Cyans in den Verbindungen desselben den Stickstoff und den Rest bindet. Die ungewöhnliche Valenz des Stickstoffs und Kohlenstoffs in den Cyanverbindungen, die Neigung dieser Elemente eine andere Anzahl von Affinitäten zu äussern, erscheint als die Ursache der Metamorphosen, welchen diese Verbindungen unterworfen sind. Cyanwasserstoff verwandelt sich unter Aufnahme von Wasserstoff in Methylamin, Cyanmethyl in Aethylamin, Cyanäthyl in Propylamin und Cyanphenyl in Benzylamin.

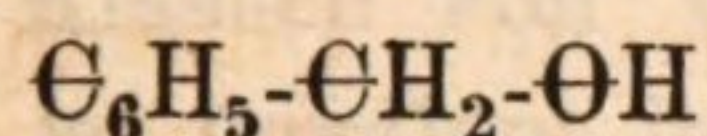


Diese Umwandlungen könnten zwar möglich sein, wenn der Kohlenstoff und Stickstoff durch eine überflüssige Anzahl von Affinitäten ge-

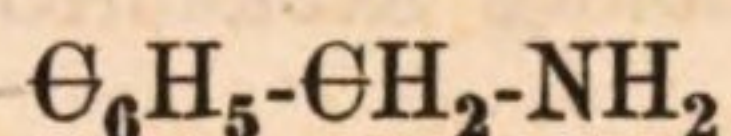
bunden wären und durch den Einfluss des nascirenden Wasserstoffs die überflüssige Bindung aufgehoben werden könnte. Aber die ausserordentlich leichte Zersetzbarkeit der Cyanüre spricht jedenfalls nicht für die Annahme, dass der Stickstoff und der Kohlenstoff des Cyans ungewöhnlich innig, durch drei Affinitäten verbunden seien.

Hier möge kurz darauf hingewiesen werden, dass das Entstehen der Amine aus den Nitrilen Aufschluss über die Constitution der Kohlenwasserstoffe gewährt, indem es zeigt, wie die höheren Alkoholradicale aus den niederen gebildet werden. Aethylamin z. B. entsteht sowohl aus Resten des Ammoniaks und des Aethylwasserstoffs, als auch aus Cyanmethyl und Wasserstoff, wonach Aethyl aus Methyl entsteht, wenn dasselbe sich mit Methylen CH_2 verbindet; da nun Propyl aus Aethyl entsteht, wenn sich dieses gleichfalls mit Methylen vereinigt, so ergibt sich hieraus, dass die normalen Kohlenwasserstoffe von Stufe zu Stufe ein Mal den Rest CH_2 mehr oder weniger enthalten.

Aus Cyanphenyl entsteht, indem dasselbe Wasserstoff aufnimmt, eine Base, welche dem Benzylalkohol entspricht.

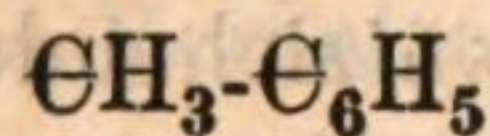


Benzylalkohol

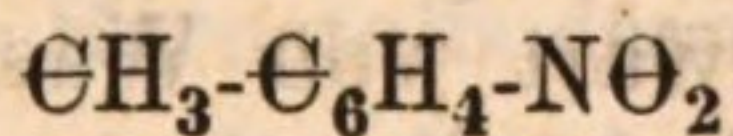


Benzylamin

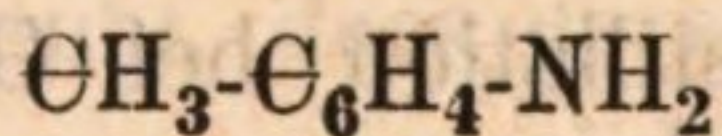
Diese Base ist isomer mit Toluidin, dem Reductionsproducte des Nitrotoluols. Die folgenden Formeln zeigen, worin diese Isomerie begründet ist.



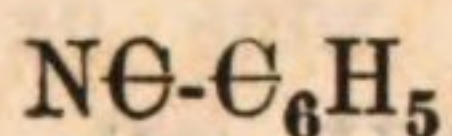
Toluol



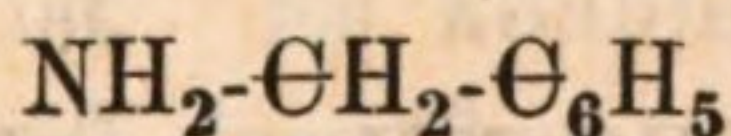
Nitrotoluol



Toluidin



Cyanphenyl



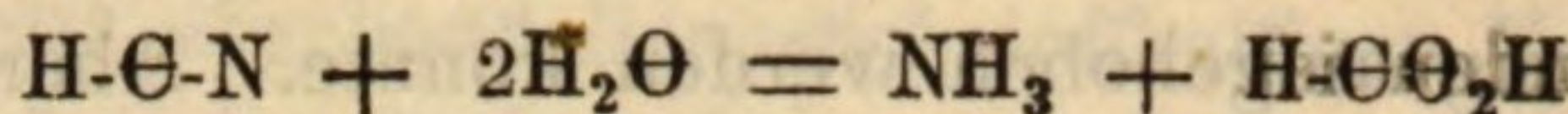
Benzylamin

Hiernach findet die Einwirkung der Salpetersäure auf den Rest des Benzols in dem Toluol statt, wie dieses zu erwarten ist, indem Brom ebenfalls in diesen Rest substituierend eintritt. (S. 118.)

Toluidin (Methylphenylenamin) und Benzylamin (Phenylmethylenamin) stehen in derselben Beziehung zu einander, in welcher sich Toluylsäure, $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CO}_2\text{H}$, und Alphetoluylsäure $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-CO}_2\text{H}$, zu einander befinden.

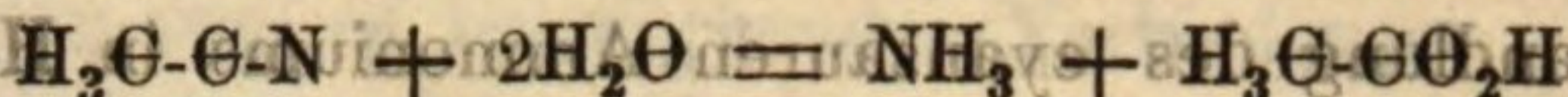
Beim Kochen mit alkalischer Lauge oder mit Säuren trennt sich der Stickstoff der Cyanüre leicht von dem Reste, indem er unter Aufnahme von Wasserstoff in Ammoniak übergeht, der Kohlenstoff der Cyanüre verwandelt sich hierbei in Kohlensäurerest, wodurch Säuren entstehen.

Man hat:



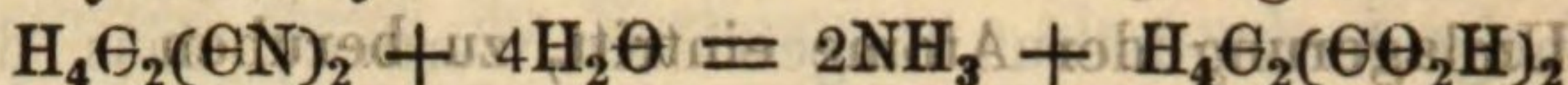
Cyanwasserstoff

Ameisensäure



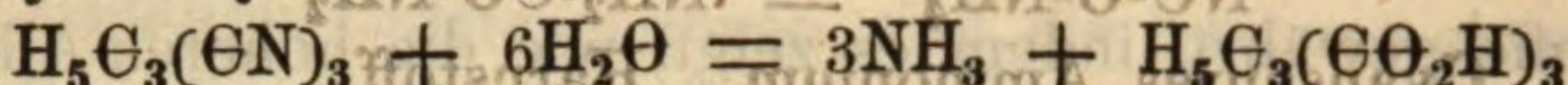
Cyanmethyl

Essigsäure



Cyanäthylen

Bernsteinsäure

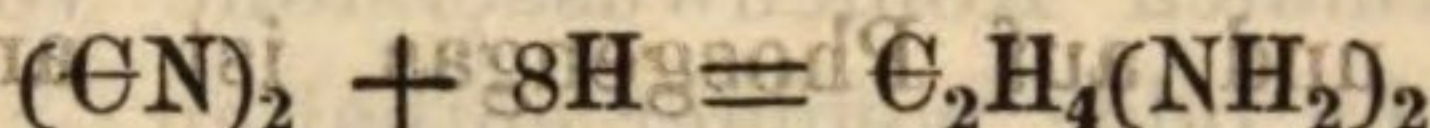


Tricyanglyceryl

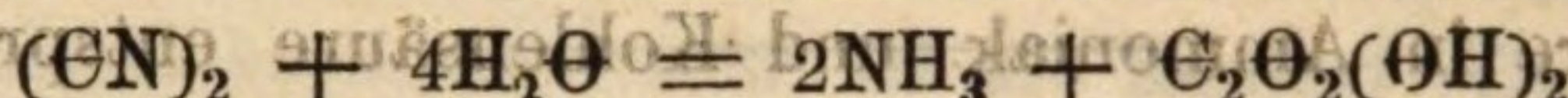
Tricarballysäure

Nach der dargelegten Ansicht sind im isolirten Cyan zwei Kohlenstoffatome direct verbunden. Für diese Auffassung sprechen auch noch die Umwandlungen und die Bildung desselben.

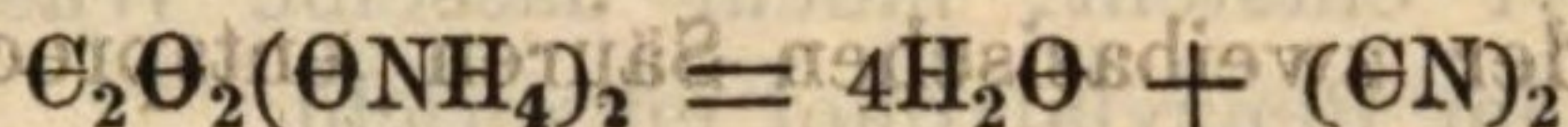
Mit nascirendem Wasserstoff geht Cyan in Aethylendiamin über.



Mit Wasser setzt es sich in Ammoniak und Oxalsäure um.



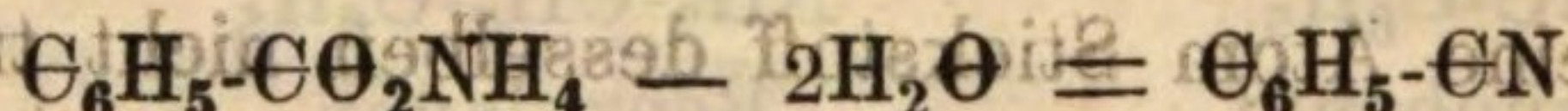
Beim Erhitzen entsteht es aus Ammoniumoxalat.



Im Ammoniak und in den Säuren äussern die Atome diejenige Zahl von Affinitäten, für welche sie unter den herrschenden Verhältnissen die grösste Neigung besitzen.

Beim Erhitzen liefern die Ammoniumsalze, besonders wenn sie der trocknen Destillation bei Gegenwart von Wasser entziehenden Mitteln unterworfen werden, wiederum Nitrile, indem sie Wasser verlieren.

So z. B.

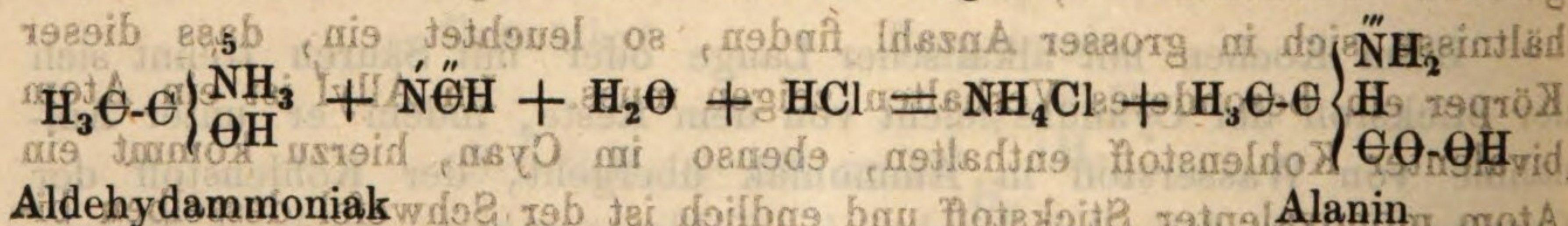


Ammoniumbenzoat

Benzonitril

Der Stickstoff und ein Atom des Kohlenstoffs der Ammoniumsalze erleiden bei der höheren Temperatur einen Wechsel in der Valenz und zwar in einem umgekehrten Sinne als derjenige ist, welcher sich vollzieht, wenn sich die Nitrile mit Wasser umsetzen, oder wenn sie sich mit Wasserstoff verbinden.

Die Umwandlung von Aldehydammoniak, Blausäure, Wasser und Salzsäure in Chlorammonium und Alanin beruht, wie es scheint, ebenfalls auf einen Wechsel in der Valenz einiger Elemente.



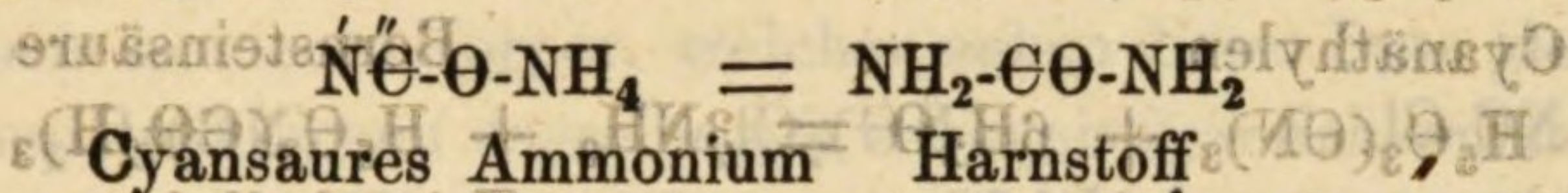
Aldehydammoniak

Alanin

Im Aldehydammoniak scheinen die schwachen Affinitäten des Stickstoffs, die vierte und fünfte an den Kohlenstoff getreten zu sein, wäh-

rend im Alanin der Stickstoff durch eine der drei starken Affinitäten an Kohlenstoff gebunden ist.

Die durch Wöhler entdeckte, für die Geschichte der Chemie so wichtige Umwandlung des cyansauren Ammoniums in Harnstoff scheint ebenfalls auf einem Thätigwerden von ruhenden Affinitäten, wobei gleichzeitig eine Umlagerung der Atome eintritt, zu beruhen.

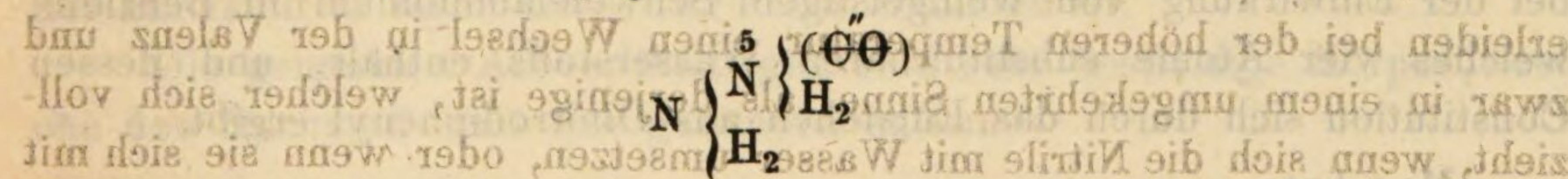


Der Harnstoff wird als das Amid der Kohlensäure, $\text{C}(\text{O})-(\text{NH}_2)_2$, angesehen, indem gewisse Arten der Bildung und Zersetzung für diese Auffassung sprechen, gegen welche aber einige Eigenschaften desselben zu streiten scheinen.

Die Entstehung des Harnstoffs bei der Einwirkung von Ammoniak auf Kohlensäureäther und auf Phosgengas ist analog derjenigen der Amide und das Zerfallen desselben bei der Behandlung mit alkalischer Lauge oder Säure in Ammoniak und Kohlensäure entspricht gleichfalls denselben.

Den Amidien der zweibasischen Säuren entsprechen die Diamine, in beiden Klassen von Verbindungen ist der Stickstoff gleichwerthig enthalten, er ist trivalent in denselben.

Die Diamine verbinden sich mit zwei Moleculen einbasischer Säuren, wobei beide Stickstoffatome derselben in die quintavalente Form übergehen. Harnstoff verbindet sich jedoch nur mit so viel Säure, als durch ein Atom Stickstoff desselben gebunden werden kann. Es ist möglich, dass dieses Verhalten des Harnstoffs darauf beruht, dass derselbe in Folge des Gehalts an Kohlenoxyd für die Aufnahme von zwei Moleculen einbasischer Säure zu sehr gesäuert ist. Es könnte aber auch darauf beruhen, dass das eine Atom Stickstoff desselben nicht trivalent, sondern quintavalent wäre, und daher keine weiteren Affinitäten mehr bethätigen könnte. Dieser Vorstellung gibt die nachstehende Formel



Ausdruck.

Eigenthümliche Metamorphosen hat das Schwefelcyanallyl kennen gelehrt. Bedenken wir, dass in dieser Verbindung abnorme Valenzverhältnisse sich in grosser Anzahl finden, so leuchtet ein, dass dieser Körper ein besonderes Verhalten zeigen muss. Im Allyl ist ein Atom bivalenter Kohlenstoff enthalten, ebenso im Cyan, hierzu kommt ein Atom monovalenter Stickstoff und endlich ist der Schwefel desselben bivalent, derselbe kann aber unter Umständen auch vier- oder sechswerthig auftreten.

Dieselbe Erscheinung, welche sich bei den nichtgesättigten Kohlenwasserstoffen und den Aldehyden zeigt, tritt uns bei den Cyanverbindungen entgegen; dieselben verwandeln sich leicht in polymere Verbindungen. Auch dieses führt zu der Annahme, dass in ihnen freie Affinitäten enthalten seien, durch deren Thätigwerden sich mehrere Molecule zu einem Molecule vereinigen können.

Man hat:

NC-Cl	$(\text{NC})_2\text{Cl}_2$	$(\text{NC})_3\text{Cl}_3$
Chlorcyan	Dichlorcyan (?)	Trichlorcyan
$\text{NC-}\Theta\text{H}$	$(\text{NC})_2(\Theta\text{H})_2$	$(\text{NC})_3(\Theta\text{H})_3$
Cyansäure	Dicyansäure	Cyanursäure.

Durch die Umwandlung von Cyanverbindungen in Cyanurverbindungen können sehr complicirte Körper entstehen, indem mit der Cyanurgruppe, welche trivalent ist, die Reste von drei andern Moleculen in Verbindung treten können.

Ammoniakreste enthaltende Verbindungen des Cyans und des Cyanurs sind z. B. die folgenden.

CyNH_2	$\text{CyN}(\Theta_6\text{H}_5)\text{H}$	$\text{Cy}_3(\text{NH}_2)_3$
Cyanamid	Cyananilid	Melamin
$\text{Cy}_3(\text{NH}_2)_2\Theta\text{H}$	$\text{Cy}_3(\text{NH}_2)(\Theta\text{H})_2$	$\text{Cy}_3(\text{NH}_2)(\text{SH})_2$
Ammelin	Melanursäure	Sulfomellonsäure.

Stickstoffhaltige Körper, in welchen dieses Element in besonderen Formen enthalten ist, entstehen auf verschiedene Weise aus den Nitrokörpern.

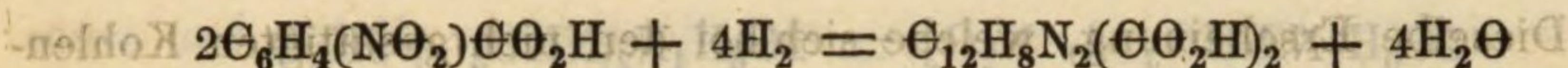
Aus zwei Moleculen Nitrobenzol, $2\Theta_6\text{H}_5\text{-NO}_2$, entsteht bei der Destillation mit weingeistiger Kalilösung oder bei der Behandlung mit Essigsäure und Eisen, in einer für die Anilinbildung unzureichenden Menge, ein krystallinischer Körper, Azobenzid $\Theta_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2$. Derselbe verwandelt sich bei der Einwirkung von weingeistigem Schwefelammonium in Benzidin, welches vier Atome substituierbaren Wasserstoffs enthält, und dessen Constitution sich durch das Entstehen aus Dinitrodiphenyl ergibt.

Man hat:

$\left\{ \begin{array}{l} \Theta_6\text{H}_5 \\ \Theta_6\text{H}_5 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \Theta_6\text{H}_4(\text{NO}_2) \\ \Theta_6\text{H}_4(\text{NO}_2) \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \Theta_6\text{H}_4(\text{NH}_2) \\ \Theta_6\text{H}_4(\text{NH}_2) \end{array} \right\}$
Diphenyl	Dinitrodiphenyl	Benzidin

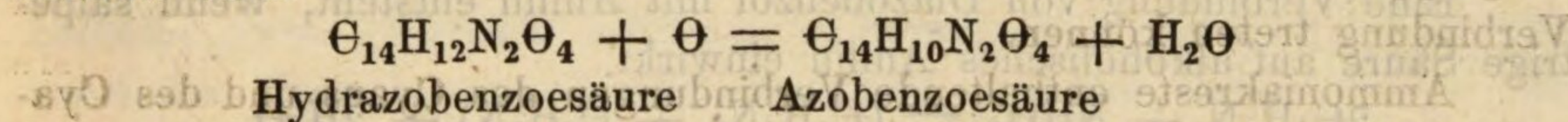
Diese Entstehung des Benzidins zeigt, dass auch im Azobenzid zwei Benzolreste direct verbunden sind. Unentschieden bleibt es aber, wie der Stickstoff im Azobenzid gebunden, und mit welcher Valenz er in demselben thätig ist.

Eine dem Azobenzid entsprechende Säure entsteht aus Nitrobenzoesäure, wenn diese in wässriger Lösung mit Natriumamalgam behandelt wird.

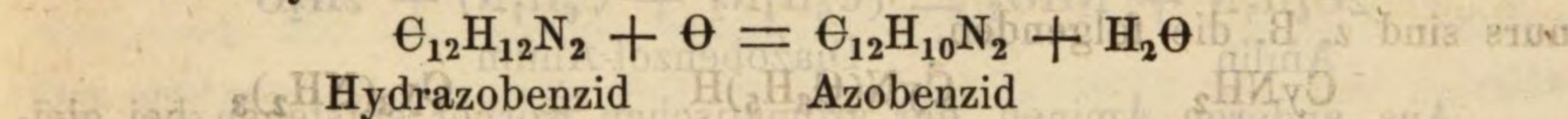


Nitrobenzoesäure Azobenzoessäure

Und diese Säure verwandelt sich, wenn sie der Einwirkung reducirender Agentien ausgesetzt wird, unter Aufnahme von zwei Atomen Wasserstoff, in eine andere Säure, in Hydrazobenzoessäure, $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2(\text{CO}_2\text{H})_2$. Diese Säure entspricht in ihrem Verhalten jedoch nicht dem Benzidin, sondern einem isomeren Körper, welcher neben dieser Base gleichzeitig aus Azobenzid entsteht, wenn dasselbe mit weingeistiger Schwefelammoniumlösung behandelt wird. Dieser Körper ist Hydrazobenzid, $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2$, eine neutrale oder doch nur schwach basische Substanz. Dieselbe und Hydrazobenzoessäure zeigen ein analoges Verhalten, indem die Säure, wenn sie Oxydation erleidet, wieder Azobenzoessäure bildet, und Hydrazobenzid wieder in Azobenzid übergeht, wenn es mit salpetriger Säure behandelt wird.

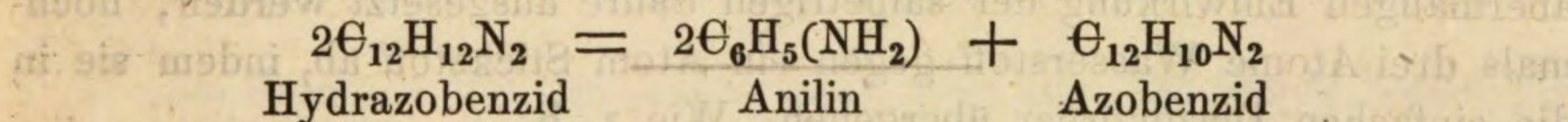


Hydrazobenzoessäure Azobenzoessäure

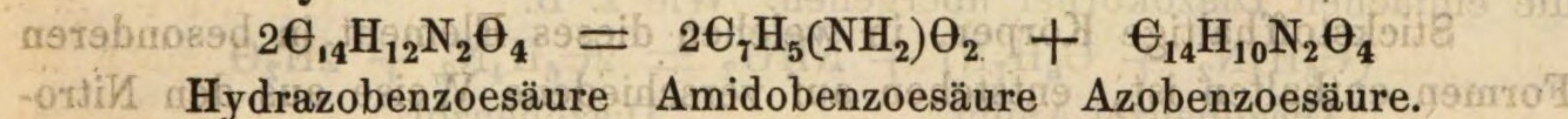


Hydrazobenzid Azobenzid

Hydrazobenzid liefert bei gelindem Erwärmen Anilin und Azobenzid, dem entsprechend liefert die Hydrazobenzoessäure bei der Behandlung mit Salzsäure Amidobenzoessäure und Azobenzoessäure.



Hydrazobenzid Anilin Azobenzid



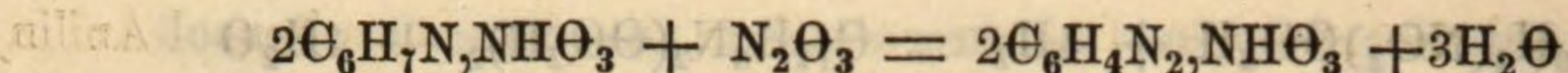
Hydrazobenzoessäure Amidobenzoessäure Azobenzoessäure.

Diese Zersetzungen scheinen darauf hinzudeuten, dass der Stickstoff in den genannten Hydrazoverbindungen in zwei Formen enthalten ist; da nun die Azobenzoessäure beim Glühen mit Natronkalk ihren Stickstoff nur zum Theil, und zwar wie es scheint zur Hälfte als Ammoniak entwickelt, so führt dieses zu der Folgerung, dass auch in den Azokörpern der Stickstoff in mehr als einer Form enthalten ist.

Die genannten Azoverbindungen sind sehr beständige Körper, welche den Stickstoff sehr fest gebunden halten.

Stickstoffhaltige Körper einer anderen Klasse, welche als Diazoverbindungen bezeichnet worden sind, entstehen bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf die Aminverbindungen der aromatischen Körper. Sie enthalten allen oder einen Theil des Stickstoffs in sehr loser Verbindung. Sie explodiren leicht und mit grosser Heftigkeit.

Die einfachste Diazoverbindung entsteht bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf salpetersaures Anilin, wobei drei Atome Wasserstoff des Anilins durch ein Atom Stickstoff ersetzt werden.

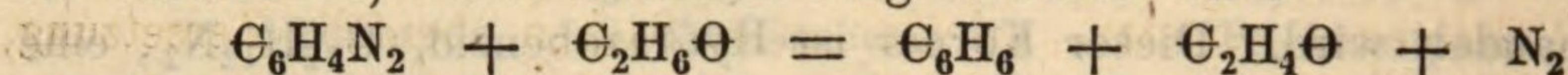


Salpetersaures Anilin

Salpetersaures Diazobenzol

Diazobenzol verbindet sich mit einem Molecul monovalenter Säuren und ebenfalls mit basischen Körpern, so z. B. mit Kalihydrat, aus welcher Verbindung es im freien Zustande erhalten werden kann.

Wird Diazobenzol mit Alkohol erwärmt, so geht letzterer unter Verlust von Wasserstoff in Aldehyd über, während ersteres sich in Benzol verwandelt, wobei Stickstoff ausgeschieden wird.



Diazobenzol

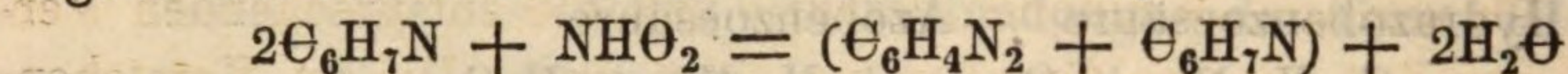
Alkohol

Benzol

Aldehyd

Bei dieser merkwürdigen Umwandlung wird je ein Atom des im Diazobenzol enthaltenen Stickstoffs durch ein Atom des monovalenten Wasserstoffs ersetzt.

Eine Verbindung von Diazobenzol mit Anilin entsteht, wenn salpetrige Säure auf alkoholisches Anilin einwirkt.

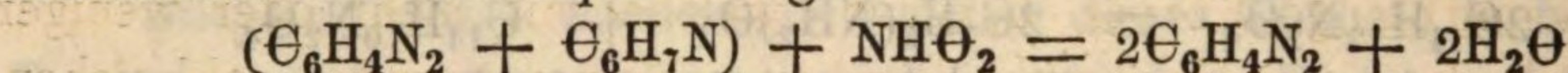


Anilin

Diazobenzol-Anilin

Aus anderen Aminen der aromatischen Körper entstehen bei gleicher Behandlung analoge Producte.

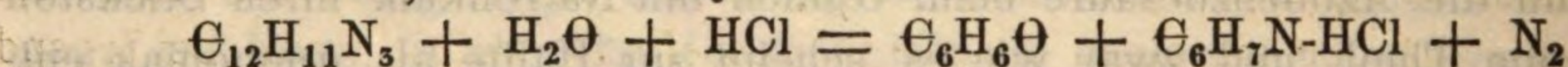
Diese Verbindungen geben, wenn sie in alkoholischer Lösung einer abermaligen Einwirkung der salpetrigen Säure ausgesetzt werden, nochmals drei Atome Wasserstoff gegen ein Atom Stickstoff ab, indem sie in die einfachen Diazokörper übergehen. Wie z. B.



Diazobenzol-Anilin

Diazobenzol

Durch Salzsäure wird Diazobenzol-Anilin unter Entwicklung von Stickstoff zersetzt, indem Phenylalkohol und salzsaures Anilin entstehen.

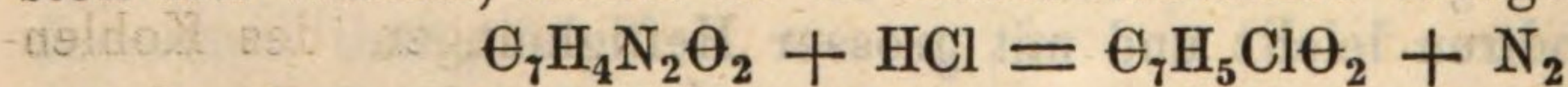


Diazobenzol-Anilin

Phenylalkohol Salzs. Anilin.

Eine analoge Einwirkung der salpetrigen Säure zeigt sich bei den Aminsäuren. Wird beispielsweise Amidobenzoessäure in kalter Salpetersäure gelöst der Einwirkung von salpetriger Säure ausgesetzt, so entstehen Krystalle von Salpetersäurediazobenzoessäure, aus welcher Alkali Diazobenzoessäure, $\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_2\text{-C}\Theta\text{-OH}$, freimacht. Auch diese Verbindung explodirt sehr leicht. Sie verhält sich wie eine Säure und Base, und lässt letzteres vermuthen, dass der Stickstoff zum Theil trivalent in derselben enthalten ist.

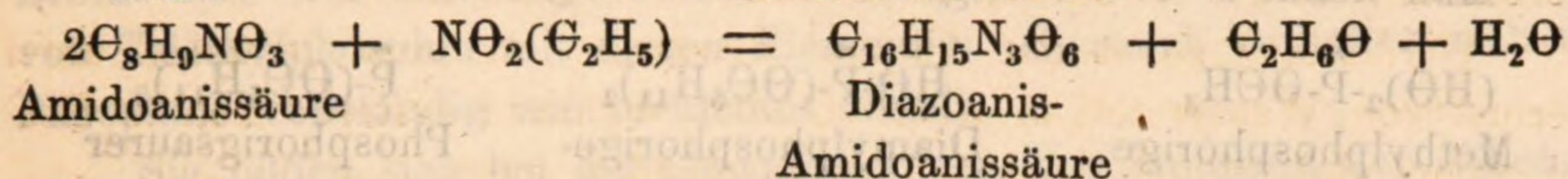
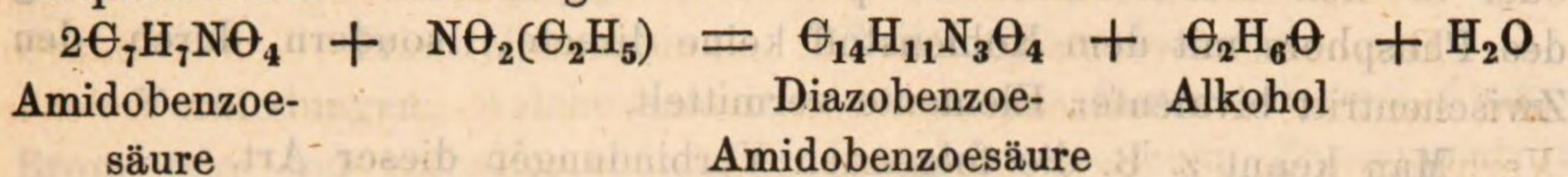
Bei der Behandlung mit Salzsäure lässt die Diazobenzoessäure Stickstoff frei werden, indem sie in Chlorbenzoessäure übergeht.



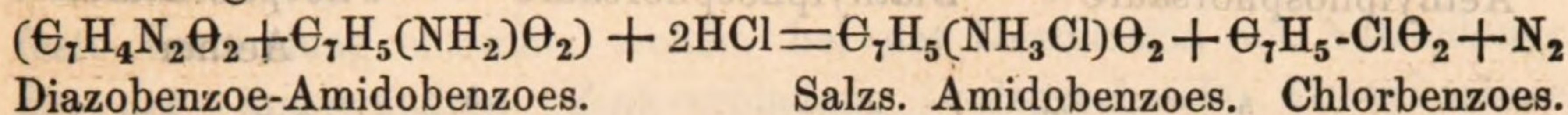
Es findet also auch hierbei ein Austausch der Stickstoffatome gegen eine gleiche Anzahl monovalenter Atome statt.

Bei der Einwirkung von salpetrigsaurem Aethyl auf Amidbenzoe-

säure und auf die analogen Säuren entstehen die dem Diazobenzol-Anilin entsprechenden Verbindungen.



Mit Salzsäure versetzt, erleiden diese Säuren ebenfalls Zersetzung, so entstehen z. B. aus Diazobenzoe-Amidobenzoessäure die salzsaure Verbindung der Amidobenzoessäure und Chlorbenzoessäure.



Es ist unbekannt, welche Valenz der Stickstoff in den Diazokörpern bethätigt, und gleichfalls noch unentschieden, in welcher Art Diazobenzol-Anilin, Diazobenzoe-Amidobenzoessäure und die entsprechenden Verbindungen aus den näheren Gruppen vereinigt sind. Die im Vorstehenden gebrauchten Formeln und die Namen bezeichnen nur das Zerfallen dieser Körper; sie geben keine Rechenschaft darüber, wie die Vereinigung ihrer Bestandtheile statt hat.

Als Producte der Lebensthätigkeit oder der chemischen Kunst sind viele stickstoffhaltige Körper bekannt, welche mit mehr oder weniger grosser Sicherheit oder Wahrscheinlichkeit sich einer von den zahlreichen, im Vorhergehenden dargelegten Formen, in denen der Stickstoff in Kohlenstoffverbindungen vorkommt, unterordnen lassen. Von sehr vielen stickstoffhaltigen Körpern fehlt aber noch jeder Aufschluss über die Gruppierung der einzelnen Atome in denselben. Selbst wenn bei irgend einer Metamorphose derselben, Cyan oder Ammoniak auftritt, kann kaum gesagt werden, der Stickstoff sei als Cyan-Stickstoff (monovalent) oder Ammoniak-Stickstoff (trivalent) vorhanden gewesen, indem er sehr geneigt ist, seine Valenz zu wechseln, und somit leicht in einer ganz andern Form aus einer Verbindung austritt, als er darin enthalten war.

Das chemische Verhalten des Phosphors, Arsens und Antimons ist im Allgemeinen demjenigen des Stickstoffs sehr ähnlich, und auch die Verbindungen der genannten Elemente mit Kohlenstoff enthaltenden Körpern lassen diese Analogie erkennen.

Das Verhalten des Phosphors zu den Verbindungen des Kohlenstoffs ist bis jetzt nur noch sehr wenig untersucht worden. Die hauptsächlichsten Formen, in welchen er in solchen Verbindungen bekannt ist, ergeben sich aus der folgenden Darlegung.

In den Salzen der Phosphorsäuren mit kohlenstoffhaltigen Basen oder in den diesen Salzen entsprechenden Aethern ist die Verbindung des Phosphors mit dem Kohlenstoff keine directe, sondern durch den Zwischentritt bivalenter Elemente vermittelt.

Man kennt z. B. die folgenden Verbindungen dieser Art.

$(\text{H}\Theta)_2\text{-}\overset{'''}{\text{P}}\text{-}\Theta\Theta\text{H}_3$	$\text{H}\Theta\text{-}\overset{''}{\text{P}}\text{-(}\Theta\Theta_5\text{H}_{11}\text{)}_2$	$\overset{'''}{\text{P}}\text{-(}\Theta\Theta_5\text{H}_{11}\text{)}_3$
Methylphosphorige Säure	Diamylphosphorige Säure	Phosphorigsaurer Amyläther.
$(\text{H}\Theta)_2\text{-}\overset{5}{(\text{P}\Theta)}\text{-}\Theta\Theta_2\text{H}_5$	$\text{H}\Theta\text{-}\overset{5}{(\text{P}\Theta)}\text{-(}\Theta\Theta_2\text{H}_5\text{)}_2$	$\overset{5}{(\text{P}\Theta)}\text{-(}\Theta\Theta_2\text{H}_5\text{)}_3$
Aethylphosphorsäure	Diäthylphosphorsäure	Phosphorsaurer Aether
$(\text{H}\Theta)_2\text{-}\overset{5}{(\text{P}\Theta)}\text{-}\Theta\text{-(}\overset{'''}{\Theta_3}\text{H}_5\text{)-(}\Theta\text{H)}_2$	$\text{H}\Theta\text{-}\overset{5}{(\text{P}\Theta)}\text{-(}\Theta\text{N}\Theta_6\text{H}_8\text{)}_2$	
Glycerinphosphorsäure	Saures-phosphorsaures Anilin	
$(\text{H}\Theta)_2\text{-}\overset{5}{(\text{P}\Theta)}\text{-}\Theta\text{-N}\Theta_6\text{H}_8$	$\overset{5}{(\text{P}\Theta_2)}\text{-}\Theta\text{N}\Theta_6\text{H}_8$	
Zweifachsaures-phosphorsaures Anilin	Metaphosphorsaures Anilin	
$(\text{H}\Theta)_2\text{-}\overset{5}{(\text{P}\Theta)}\text{-}\Theta\text{-}\overset{5}{(\text{P}\Theta)}\text{-(}\Theta\text{N}\Theta_6\text{H}_8\text{)}_2$		
Saures-pyrophosphorsaures Anilin		

In diesen Salzen äussert der Phosphor drei oder fünf Affinitäten, das Verhalten derselben ist dasjenige der phosphorsauren Salze; sie zerlegen sich leicht, wenn eine stärkere Base oder eine stärkere Säure darauf einwirkt.

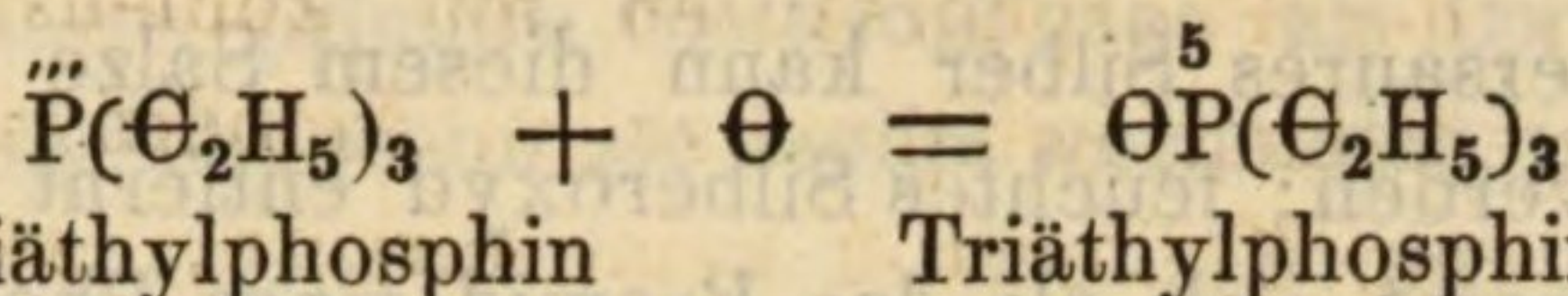
Von grossem Interesse sind die Verbindungen des Phosphors, welche den substituirten Ammoniaken und Ammoniumbasen entsprechen. In ihnen findet eine directe Verbindung von Phosphor mit Kohlenstoff statt, sie haben grosse Aehnlichkeit mit den Stickstoffbasen, nur zeigen die Basen des Phosphors, dass dieses Element eine grössere Neigung als der Stickstoff besitzt, fünf Affinitäten zu äussern.

Ausführlich sind die tertiären und quaternären Basen des Phosphors untersucht worden.

Man kennt z. B.

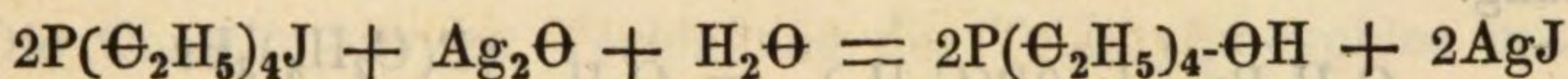
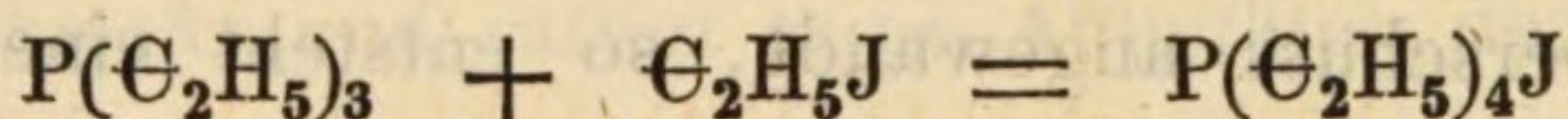
$\text{P}(\Theta\text{H}_3)_3$	$\text{P}(\Theta_2\text{H}_5)_3$
Trimethylphosphin	Triäthylphosphin
$\text{P}(\Theta\text{H}_3)_4\text{-}\Theta\text{H}$	$\text{P}(\Theta_2\text{H}_5)_4\text{-}\Theta\text{H}$
Tetramethyl-Phosphoniumhydroxyd	Tetraäthyl-Phosphoniumhydroxyd

An der Luft erleiden die Phosphine Oxydation, indem der dreiwertige Phosphor in den fünfwerthigen übergeht.

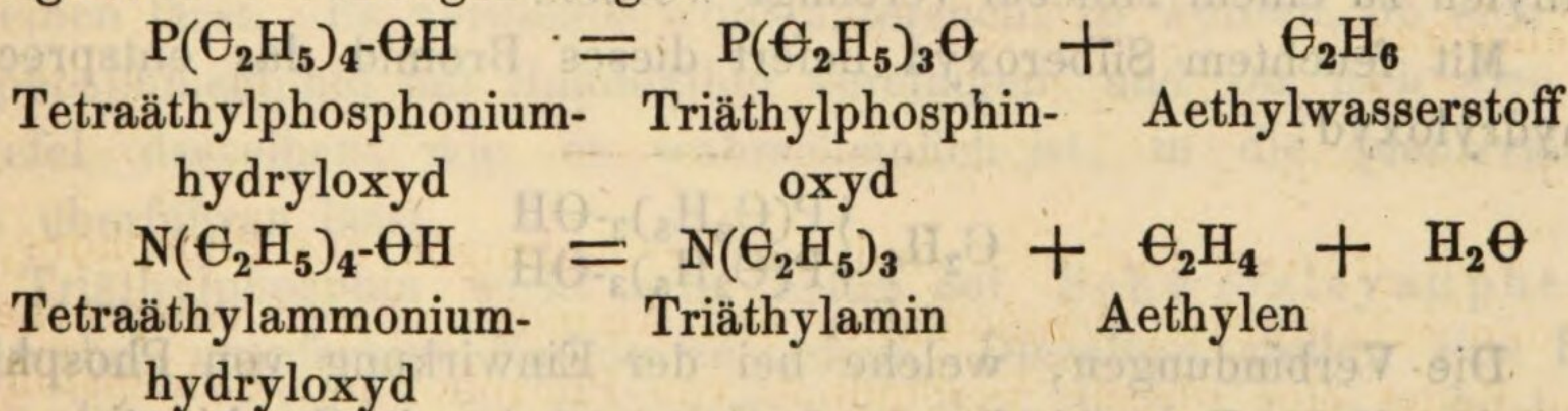


Verbindungen, welche anstatt eines Atoms Sauerstoff zwei Atome Brom oder Jod enthalten, entstehen beispielsweise beim Zusammentritt von Triäthylphosphin mit diesen Elementen. Hiernach verhalten sich die Phosphine vollständig wie bivalentes Metall.

Sie bilden sich bei der Einwirkung von Verbindungen der Alkoholradicale mit den Halogenen auf Phosphorcalcium oder Phosphornatrium, zweckmässiger aber werden sie dargestellt durch die Einwirkung der Zinkverbindungen der Alkoholradicale auf Phosphorchlorür, wobei eine feste Verbindung entsteht, welche bei der Destillation mit Natronlauge die der angewandten Zinkverbindung entsprechende Phosphorbase liefert. Die tertiären Basen verbinden sich mit Jodäthyl und den analogen Körpern zu Salzen, welche dem Salmiak entsprechen, ihnen kann durch feuchtes Silberoxyd das Jod entzogen werden, wobei sie für dasselbe einen Wasserrest eintauschen, indem die Hydryloxyde der Phosphoniumbasen entstehen.



Die Phosphoniumhydryloxyde verhalten sich bei der trocknen Destillation sehr verschieden von den entsprechenden Stickstoffbasen, wie die folgenden Gleichungen zeigen.



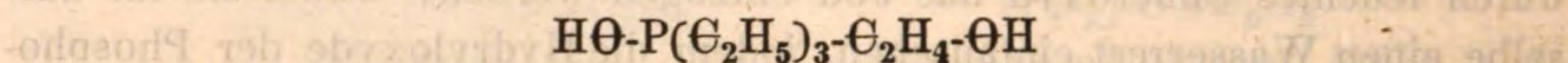
Wahrscheinlich ist die Verschiedenheit im Verhalten der Phosphorverbindungen gegenüber dem Verhalten der entsprechenden Stickstoffverbindungen dadurch bedingt, dass Phosphor ein positiveres Element als Stickstoff ist und eine grössere Neigung, fünf Affinitäten zu äussern besitzt. Diese Fähigkeit erlaubt, dass das Triäthylphosphin sich mit einem Atom Sauerstoff verbinden kann; die stark positive Beschaffenheit des Triäthylphosphins bewirkt, dass die Verbindung in der That erfolgt.

Substanzen von grossem Interesse sind durch die Einwirkung der Phosphine auf Aethylenbromid erhalten worden. Wird hierbei letzteres im Ueberschuss angewandt, so entsteht z. B. aus Triäthylphosphin ein Bromid von der Formel: $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$.

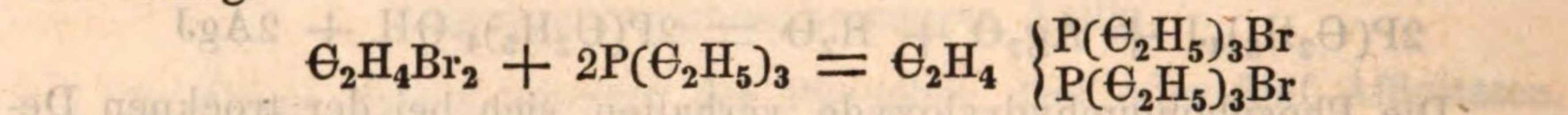
Durch salpetersaures Silber kann diesem Salze nur die Hälfte des Broms entzogen werden; feuchtes Silberoxyd entfernt beide Atome Brom. Die Verbindung ergibt sich als das Bromid eines Phosphoniums, in welchem ein bromhaltiges Radical enthalten ist, oder als die Combination eines Phosphoniumbromids und eines Bromäthers.

Typen	
Cl-NH ₄	Br-P(ϵ ₂ H ₅) ₃ (ϵ ₂ H ₄ Br)
Chlorammonium	
Cl-NH ₄ }	Br-P(ϵ ₂ H ₅) ₃ }
Cl-H }	Brϵ ₂ H ₄ }
Chlorammonium, Chlorwasserstoff	

Bei der Zersetzung durch feuchtes Silberoxyd tritt das Brom vollständig aus, dafür treten zwei Wasserreste ein, indem die Combination eines Alkohols und eines Phosphoniumhydrixyds entsteht.

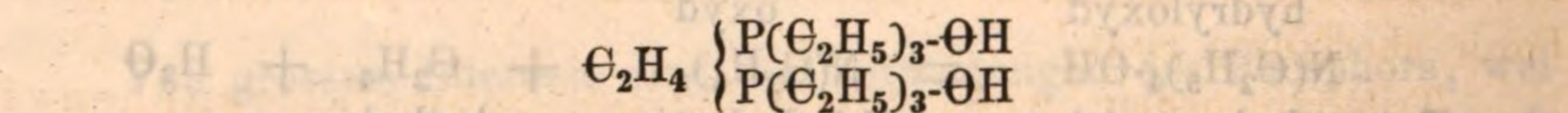


Wird bei der Einwirkung von Bromäthylen auf Triäthylphosphin letzteres im Ueberschuss angewandt, so entsteht eine Diphosphoniumverbindung.

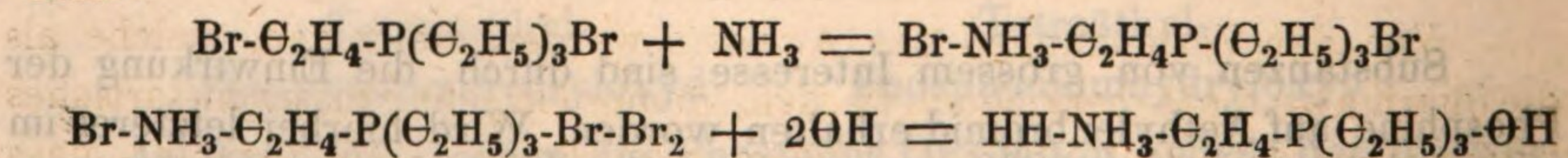


Hierbei sind zwei Phosphoniumbromide durch das bivalente Radical Aethylen zu einem Molecul vereinigt worden.

Mit feuchtem Silberoxyd liefert dieses Bromid das entsprechende Dihydrixyd:



Die Verbindungen, welche bei der Einwirkung von Phosphin auf überschüssiges Bromäthylen entstehen, und als Combinationen von Bromäther mit Phosphoniumbromid anzusehen sind, geben Veranlassung zur Bildung von Körpern, welche Phosphor und Stickstoff (Arsen oder Antimon) gleichzeitig enthalten. Werden nämlich diese Verbindungen mit mehr Phosphin zusammengebracht, so bildet sich Diphosphoniumbromid und wird anstatt des Phosphins Ammoniak (oder eine Arsen- oder Antimonbase) angewandt, so entsteht das Bromid einer combinirten Verbindung. Mit Ammoniak entsteht Ammoniumphosphoniumbromid, welches mit Silberoxyd und Wasser ein interessantes Hydrixyd liefert.



Hierbei zeigt sich die merkwürdige Erscheinung, dass die mit der

Phosphorbase gepaarte primäre Stickstoffbase als Oxydhydrat bestehen kann, was nicht möglich, wenn sie isolirt vorhanden ist.

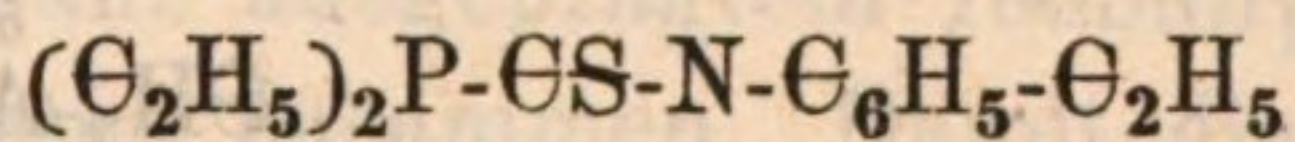
Schwefelverbindungen der Phosphorbasen entstehen auf verschiedene Weise.

Körper, welche den Phosphinoxyden entsprechen bilden sich durch directe Vereinigung der Phosphorbasen mit Schwefel, so bilden Triäthylphosphin und dieses Element Triäthylphosphinsulphin, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PS}$.

Auch Schwefelkohlenstoff vereinigt sich direct mit Triäthylphosphin, indem rothe Krystalle einer Verbindung von der Formel $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P} + \text{CS}_2$ entstehen. Diese Substanz besitzt schwach basische Eigenschaften und zeigt den Character einer monovalenten Base, indem sie sich mit einem Molecul Salzsäure zu einem Körper, welcher mit Platinchlorid ein Doppelsalz bildet, verbindet. Sehr merkwürdig ist, dass die Base mit Wasser neben anderen Producten Methyltriäthylphosphoniumhydroxyd liefert. Der Kohlenstoff des Schwefelkohlenstoffs trennt sich also vollständig vom Schwefel und sättigt seine Affinitäten durch Phosphor und Wasserstoff.

Die Constitution der Verbindung des Triäthylphosphins mit Schwefelkohlenstoff ist noch nicht aufgeklärt. Es wäre möglich, dass die Quadrivalenz des Schwefels in derselben zur Geltung gekommen wäre, und dass dieses die Ursache ist, welche die Verbindung als eine Base erscheinen lässt. Es verdiente wohl untersucht zu werden, ob sich Triäthylphosphinsulphid mit Haloidäther vereinigen und ob sich also der Schwefel desselben, wie es wahrscheinlich ist, in die quadrivalente Form überführen lässt.

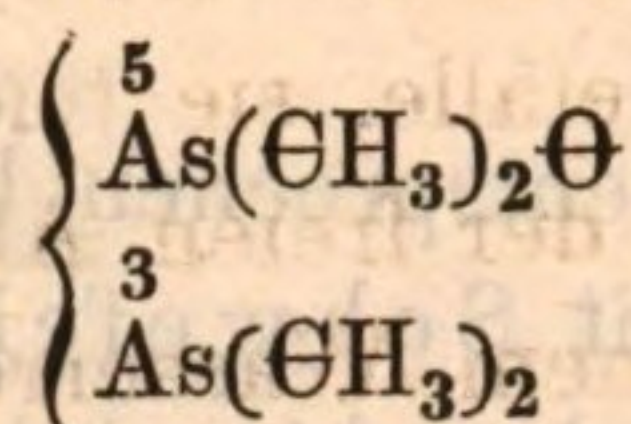
Triäthylphosphin wirkt sehr heftig auf Schwefelcyanphenyl ein, wobei uranfarbige Nadeln entstehen. Dieselben stellen eine Base dar, welche sich als ein Harnstoff betrachten lässt, dessen Stickstoff zur Hälfte durch Phosphor und dessen Sauerstoff durch Schwefel ersetzt ist.



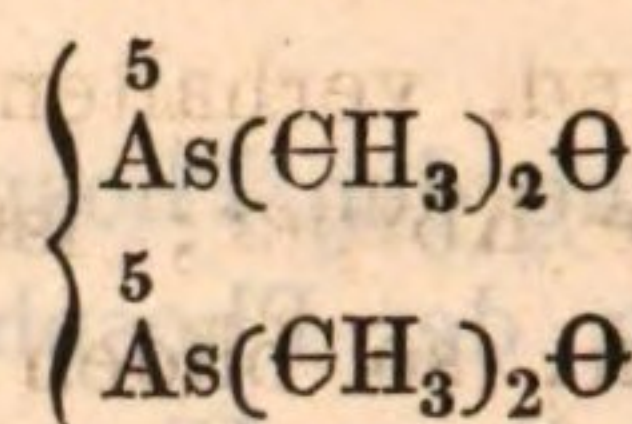
Dieser Körper zeigt die Eigenschaften eines tertiären Ammoniaks und verbindet sich mit Jodmethyl zu dem Jodür eines quaternären Ammoniums, welches mit Silberoxyd das entsprechende Hydroxyd liefert.

Von den Verbindungen des Arsens werden diejenigen, welche als die des Kakodyls bezeichnet werden, immer ein sehr grosses historisches Interesse in Anspruch nehmen, indem man längere Zeit glaubte, dass das Kakodyl das einzige isolirte Radical sei. Im Kakodyl $(\text{As}_2(\text{CH}_3)_4)$

sind zwei trivalente Atome des Arsens direct verbunden und jedes Atom ist noch mit zwei Mal Methyl vereinigt. Das Kakodyl verhält sich wie ein bivalentes und quadrivalentes Metall; es verbindet sich je nachdem ein Atom des Arsens oder beide Atome desselben fünf Affinitäten in Wirksamkeit treten lassen, mit einem oder mit zwei Atomen Sauerstoff zu:



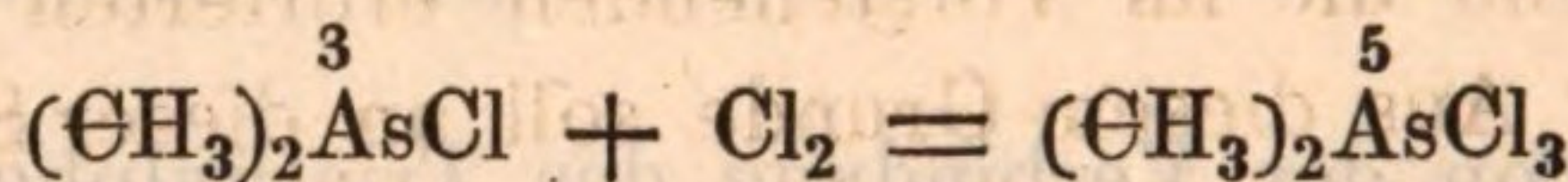
Kakodyloxyd



Kakodylbioxyd

Wenn atmosphärische Luft auf Kakodyl längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur oder kürzere Zeit bei höherer Temperatur einwirkt, so trennen sich die beiden Arsenatome und es entsteht Kakodylsäure ${}^5\text{As}(\text{CH}_3)_2\Theta\text{-}\Theta\text{H}$.

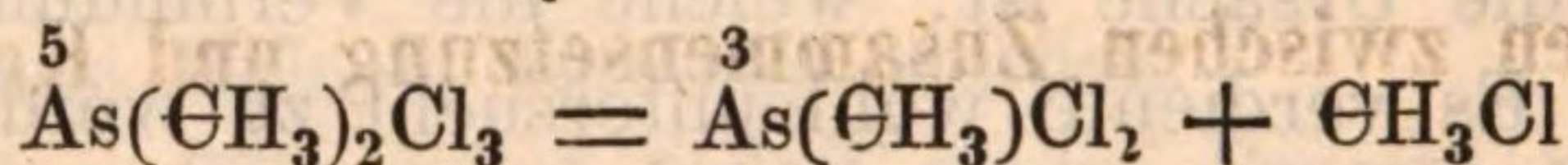
Bei der Einwirkung von Chlor auf Kakodyl trennen sich ebenfalls die beiden Arsenatome von einander und Kakodylchlorür bildet sich, welches in der Kälte noch zwei Atome Chlor zur Bildung von Kakodylchlorid absorbirt.



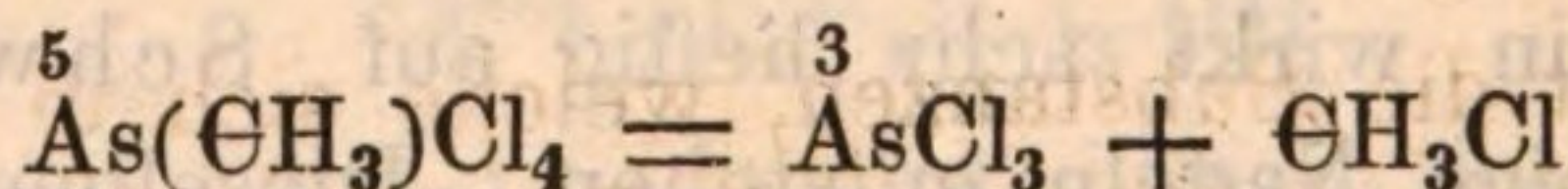
Kakodylchlorür

Kakodylchlorid

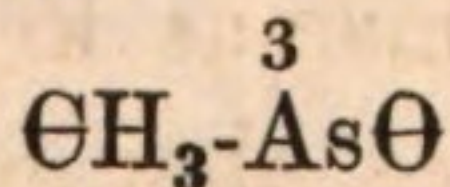
Beim Erwärmen auf 40° bis 50° zerfällt Kakodylchlorid in Arsenmethylchlorür und Chlormethyl.



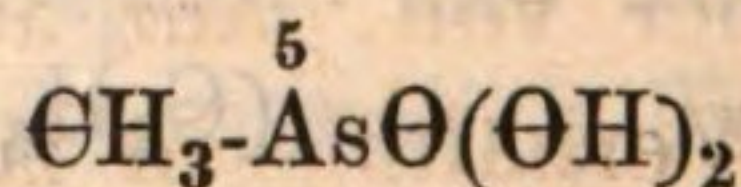
Arsenmethylchlorür verbindet sich bei — 10° mit Chlor zu Arsenmonomethyltetrachlorid, welches bei 0° in Arsenchlorür und Chlormethyl zerfällt.



Wenn im Arsenmethylchlorür das Chlor durch Sauerstoff ersetzt wird, so entsteht Arsenmethyloxyd und hieraus bei weiterer Oxydation Arsenmethylsäure.



Arsenmethyloxyd



Arsenmethylsäure

Arsenmethyloxyd, dessen Arsen nur eine Affinität durch Alkoholradical besetzt enthält, ist ein ungesättigter indifferenten Körper, während Arsenmethylsäure, in welcher vier Affinitäten des Arsens durch Sauerstoff gesättigt sind, eine gesättigte Verbindung, und zwar eine zweibasische Säure ist.

Sind zwei Atome Arsen direct verbunden und bei jedem zwei Affinitäten durch Alkoholradicale besetzt, wie im Kakodyl, so ist das Product eine Substanz, welche sich wie Metall verhält, und welche zwei Oxyde bildet.

Wenn sich die beiden Arsenatome, nachdem das höchste Oxyd entstanden ist, trennen, und wenn an die hierdurch freigewordenen Affinitäten Wasserreste treten, so bilden sich Säuren. Aus Kakodylbioxyd entstehen zwei Molecule einbasischer Kakodylsäure.

Verbindungen des Arsens, welche dem Ammoniak oder Phosphin entsprechen, in welchen drei Affinitäten des Metalls durch Alkoholradicale besetzt sind, verhalten sich wie Metalle, sie bilden mit Sauerstoff gesättigte neutrale Körper; ist noch eine der freien Affinitäten an Alkoholradical getreten, so bilden sie mit einem Wasserrest gesättigte basische Verbindungen.

Diese Verbindungen des Arsens, sowie die entsprechenden des Antimons sind den Stickstoff- und Phosphorbasen vollständig analog und erscheint es daher überflüssig hier näher auf dieselben einzugehen.

Viele andere Metalle bilden, wie früher schon erwähnt worden ist, mit den Alkoholradicalen ebenfalls Verbindungen, welche in den Einzelheiten sehr beachtenswerthe Verhältnisse zeigen, die jedoch leicht verständlich sind, wenn die im Vorstehenden erörterten Punkte in Betracht gezogen werden. Aus diesem Grunde soll an dieser Stelle nicht auf dieselben eingegangen werden.

Beziehungen zwischen Zusammensetzung und Krystallform.

Durch Mitscherlich wurde gefunden, dass sich gewisse Körper in bestimmten Verbindungen, ohne die Form derselben zu verändern, gegenseitig vertreten können.

Man bezeichnet die Substanzen, welche sich in dieser Art wechselseitig substituieren können, als isomorphe Körper, ohne dass man jedoch diese Bezeichnung auf dieselben beschränkte, indem auch solche Substanzen als isomorphe bezeichnet werden, welche nur eine gleiche Krystallform besitzen. Körper von ganz ausgeprägtem Isomorphismus krystallisieren oft in variablen Verhältnissen zusammen. Damit dieses aber geschehen kann, müssen sie gleichzeitig aus dem gasförmigen oder flüssigen in den festen Zustand übergehen, indem nur dann ein Zusammenkrystallisieren eintreten kann. Enthält eine Flüssigkeit verschiedene feste Körper gelöst, so scheidet sich zuerst diejenige Substanz aus, welche am wenigsten löslich ist, dann folgen die leichter löslichen Substanzen und es können sich daher keine gemischten Krystalle bilden. Körper, welche gleiche Löslichkeit aber eine verschiedene Krystallgestalt oder eine abweichende atomistische Zusammensetzung haben, krystallisieren meistens doch getrennt von einander. Besitzen die Körper aber annähernd gleiche Löslichkeit, gleiche oder annähernd gleiche Krystallform und

eine analoge Constitution, so bilden sie Krystalle, welche veränderliche Mengen der einzelnen sich vertretenden Substanzen enthalten. Eine Lösung, welche z. B. zwei oder mehrere Alaunarten enthält, gibt bei der Krystallisation gemischte Alaune.

Ein Krystall, welcher aus irgend einer solchen Substanz besteht, welche mit andern Substanzen gemischte Krystalle bildet, wächst in der gesättigten Lösung anderer isomorpher Substanzen so fort, wie er es in der Lösung der eignen Substanz thun würde. So umkleidet sich ein gefärbter Chromalaunkrystall in einer gesättigten Lösung von Aluminiumalaun beim Erkalten oder langsamen Verdunsten derselben mit einer farblosen Hülle dieses Salzes.

Wenn isomorphe Substanzen in ein und denselben Krystall eintreten, so zeigt derselbe in der Regel einfachere Formen, als die Krystalle der ungemischten Substanzen besitzen. Die Winkel an den gemischten Krystallen solcher Substanzen, welche nur annähernd gleiche Form besitzen, liegen zwischen denen der sie zusammensetzenden isomorphen Substanzen.

Diejenigen Körper, welche sich in isomorphen Verbindungen in wechselnden Verhältnissen vertreten, besitzen auch im freien Zustande oft gleiche oder ähnliche Krystallform. Dieses schliesst aber nicht aus, dass öfters dieselben Elemente mit mehreren Gruppen von Elementen isomorphe Verbindungen bilden. Diese Verbindungen besitzen alsdann eine analoge Constitution. Sehr oft steht das Vorkommen eines Elementes in verschiedenen Gruppen isomorpher Verbindungen in Beziehung zu der Anzahl Affinitäten, welche dasselbe in den betreffenden Verbindungen äussert; oft aber gehört dasselbe Element mehreren isomorphen Gruppen an, ohne dass eine Verschiedenheit in der Valenz als die Bedingung dieses Verhältnisses sich zeigt.

Die wichtigsten Gruppen von Elementen, welche im freien Zustande isomorph sind oder sich in isomorphen Verbindungen vertreten, sind die folgenden.

1) Chlor, Brom, Jod und Fluor sind in analogen Verbindungen häufig isomorph, es krystallisiren z. B.

NaCl NaBr NaJ NaFl
in regulären Formen. Dann bilden viele analoge Verbindungen der Chlorsäure und der Bromsäure isomorphe Krystalle. Seltener findet sich dieses bei den entsprechenden Verbindungen der Jodsäure. Im Wagnerit $\text{PO}_4\text{Mg}_2\text{Fl}$ und Apatit $(\text{PO}_4)_3\text{Ca}_5\text{Fl}$ kann das Fluor zum Theil bis gänzlich durch Chlor ohne Aenderung der Form ersetzt sein.

Das zusammengesetzte Radical Cyan bildet einige einfache Verbindungen, welche mit den entsprechenden Verbindungen des Chlors, Broms, Jods und Fluors isomorph sind, hierher gehört z. B. Cyankalium. Aber die zusammengesetzteren Verbindungen des Cyans sind nicht isomorph mit den entsprechenden Verbindungen der genannten Haloide.

2) Schwefel, Selen, Mangan und Chrom bilden mit Sauerstoff analoge Säuren, welche mit denselben Basen gewöhnlich isomorphe Salze bilden. So krystallisiren in ähnlichen Formen des rhombischen Systems:

Schwefelsaures Kalium		K_2SO_4
Selensaures	„	K_2SeO_4
Mangansaures	„	K_2MnO_4
Chromsaures	„	K_2CrO_4

3) Phosphor, Arsen und Antimon bilden viele isomorphe Verbindungen. Im freien Zustande sind Arsen und Antimon isomorph (rhomboëdrisch).

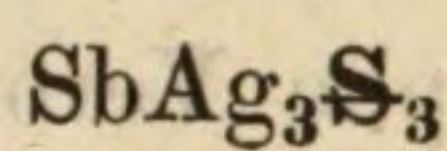
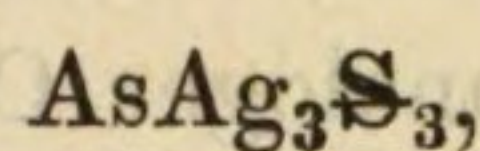
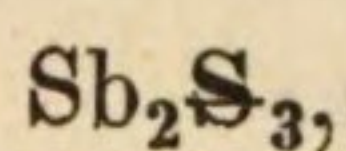
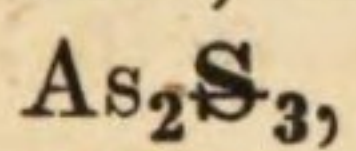
Gleich gestaltete Krystalle bilden:

PO_4KH_2 und AsO_4KH_2 (quadratische)

$PO_4Na_2H + 12H_2O$ und $AsO_4Na_2H + 12H_2O$ (monoklinometrische)

$(PO_4)_3Pb_5Cl$, $(AsO_4)_3Pb_5Cl$ und $(PO_4)_3Ca_5Fl$ (hexagonale).

Arsenigsäure As_2O_3 und Antimonoxyd Sb_2O_3 krystallisiren beide in zwei Formen, sie sind dimorph, sie bilden reguläre und rhombische Krystalle. In beiden Formen sind sie isomorph, sie werden daher als iso-dimorphe Substanzen bezeichnet. Auch die Schwefelverbindungen, welche diesen Oxyden entsprechen, zeigen Isomorphismus;



krystallisiren in rhombischen Formen.

4) Kalium und Ammonium (NH_4) bilden sehr viele isomorphe Verbindungen. Lithium, Cäsium, Rubidium und Thallium verhalten sich in manchen Verbindungen denselben ähnlich. In einigen Verbindungen, besonders in denen von complicirter Zusammensetzung, erscheint Natrium ebenfalls isomorph mit jenen Stoffen und durch wenige Verbindungen schliesst sich Silber dieser Gruppe isomorpher Elemente an.

Die Chlorverbindungen dieser Metalle und des Ammoniums krystallisiren in quadratischen Formen. Dann bilden die schwefelsauren Salze des Kaliums, Ammoniums, Thalliums, Natriums und Silbers rhombische Krystalle. In den Alaunen können sich Kalium, Ammonium, Thallium, Natrium etc., und in den Feldspathen Kalium und Natrium ohne wesentliche Formveränderung vertreten.

5) Silber und Gold bilden reguläre Krystalle und vertreten sich in denselben in allen Verhältnissen.

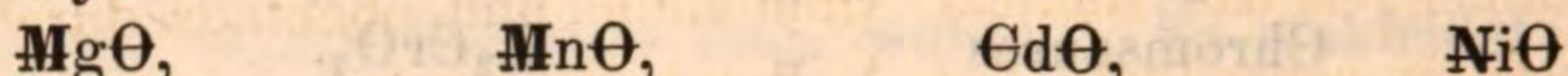
Die Verbindungen der beiden Metalle besitzen in der Regel eine ungleiche Constitution und sind daher nicht isomorph.

6) Calcium, Strontium, Barium und Blei sind in vielen Verbindungen isomorph. Ihre kohlensauren Salze krystallisiren in ähnlichen rhombischen Formen, auch die wasserfreien schwefelsauren Salze bilden rhombische Krystalle. In regulären Formen krystallisiren die was-

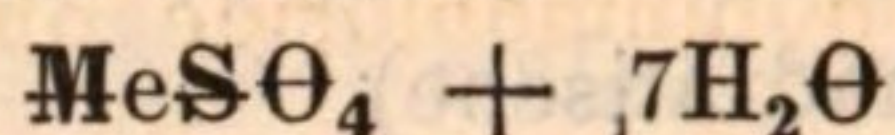
serfreien salpetersauren Salze des Bariums, Strontiums und Bleis; die Hydrate von Chlorbarium, $\text{BaCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ und Chlorstrontium, $\text{SrCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ bilden hexagonale Krystalle.

7) Magnesium, Calcium, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Zink, Cadmium und Kupfer werden als die isomorphen Metalle der Magnesiumgruppe bezeichnet.

Die Oxyde

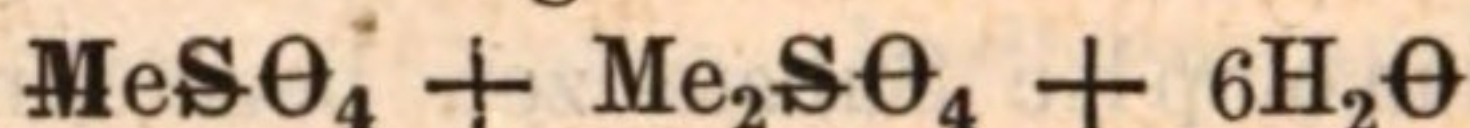


bilden reguläre Krystalle auch sind von den meisten Gliedern dieser Gruppe kohlen-saure Salze — Spath — von sehr ähnlicher rhombischer Form bekannt. Dann bilden die wasserhaltigen schwefelsauren Salze dieser Metalle nach der allgemeinen Formel:



oft gleichgestaltige Krystalle, in denen sich dieselben in variablen Verhältnissen vertreten können.

Mit Ausnahme des Calciums bilden die Metalle der Magnesiumgruppe als schwefelsaure Salze mit Kalium- oder Ammoniumsulphat und Krystallwasser Doppelsalze von der allgemeinen Formel:

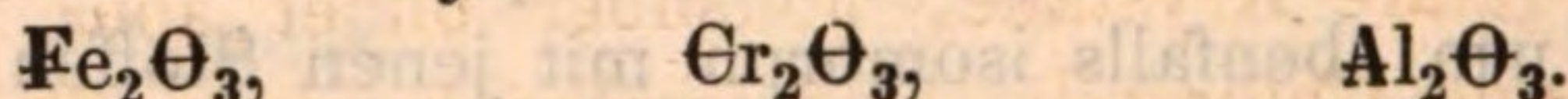


von ähnlicher monoklinometrischer Form.

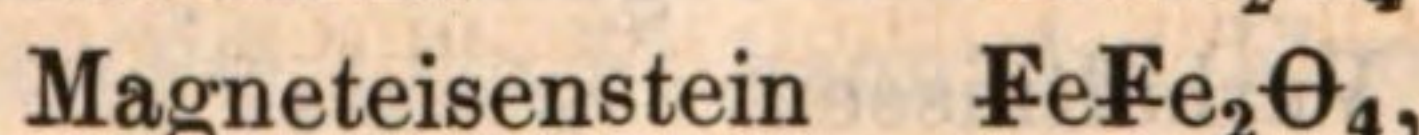
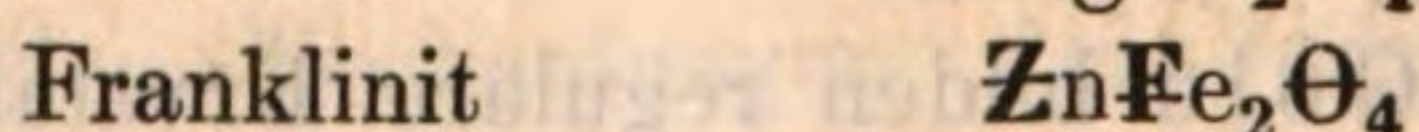
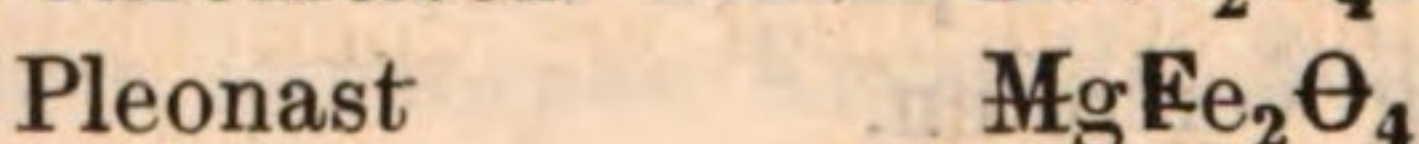
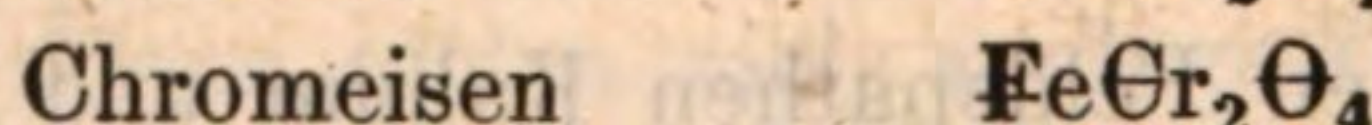
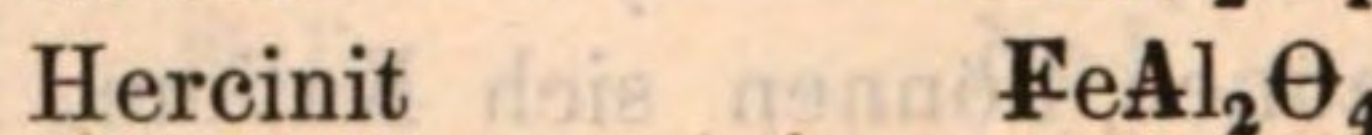
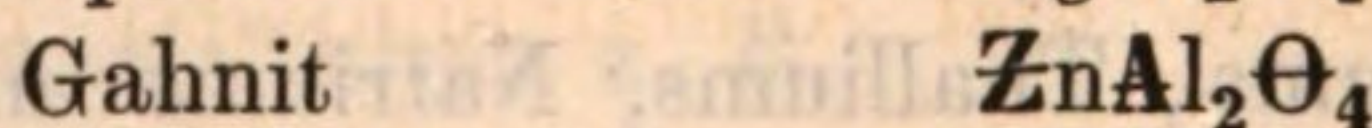
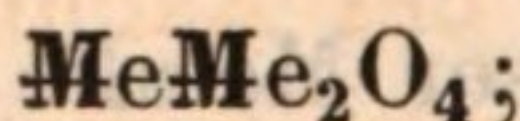
8) Mangan, Eisen, Aluminium und Chrom bilden viele isomorphe Verbindungen analoger Constitution.

Eisen und Mangan sind schon als Glieder der vorstehenden Gruppe genannt worden, sie gehören in ihrer bivalenten Form zu derselben, während sie als quadrivalente Metalle mit Chrom und Aluminium eine andere Gruppe bilden.

Gleiche rhombische Krystallform besitzen:

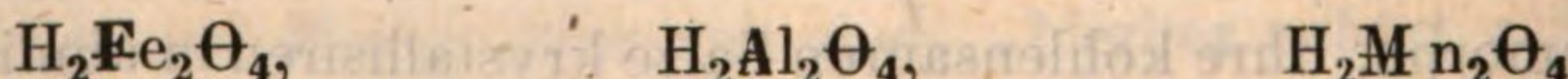


Diese Oxyde bilden mit denjenigen der Metalle der Magnesiumgruppe Verbindungen — Spinelle — nach der allgemeinen Formel:



welche sämmtlich in regulärer Form krystallisiren.

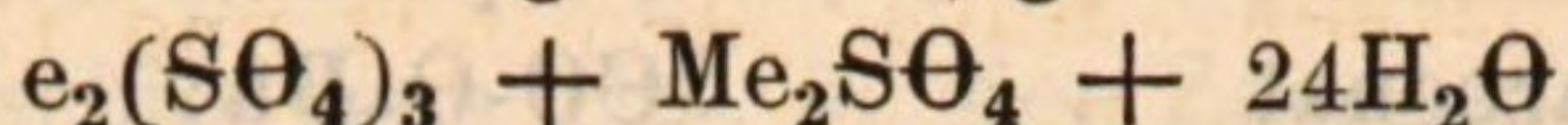
Dann krystallisiren die Hydrate der Oxyde des Eisens, Aluminiums und Mangans



in sehr ähnlichen rhombischen Krystallen.

Sehr ausgeprägten Isomorphismus zeigen die Glieder dieser Gruppe

bei den Alaunen, welche regulär krystallisirende, Hydratwasser enthaltende Doppelsalze nach der folgenden allgemeinen Formel sind.

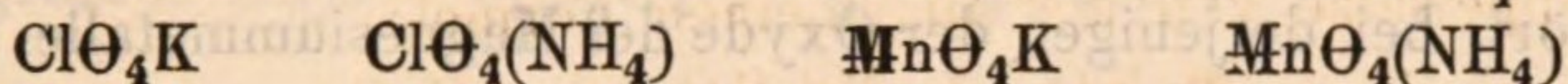


In denselben ist Me_2 durch Al_2 , Mn_2 , Fe_2 oder Cr_2 zu ersetzen und zwar durch eines der genannten Metalle oder durch mehrere derselben in variablen Verhältnissen. Wie schon früher erwähnt worden ist, kann in denselben Me durch K , Tl oder einige andere Metalle, dann auch durch das zusammengesetzte Radical Ammonium und ebenfalls durch verschiedene Substitutionsproducte des Ammoniums ersetzt werden.

9) Platin, Palladium, Iridium und Osmium bilden mit Chlor und den Chlorüren des Kaliums, Caesiums, Rubidiums und Ammoniums isomorphe reguläre Krystalle, in welche an die Stelle des Chlorammoniums auch einige substituirte Ammoniumchloride ohne Aenderung der Krystallform eintreten können.

10) Wolfram und Molybdän sind im woframsauen und molybdänsauen Blei isomorph.

11) Chlor und Mangan sind in den überchlorsauren und übermangansauen Salzen des Kaliums und Ammoniums isomorph.



bilden übereinstimmende rhombische Krystalle und krystallisiren in veränderlichen Verhältnissen zusammen.

Von isomorphen Elementen lässt sich nur unter bestimmten Beschränkungen sprechen, indem analoge Verbindungen solcher Körper, welche in der Regel isomorphe Verbindungen bilden, doch in anderen Fällen verschiedene Krystallform besitzen. Chlorsilber und Bromsilber z. B. bilden reguläre Krystalle, Jodsilber bildet aber hexagonale Krystalle. Brom- und Chloranilin sind isomorph, Jodanilin besitzt eine andere Krystallform.

Die analogen Verbindungen des Kaliums und Ammoniums sind gewöhnlich isomorph, aber salpetersaures Kalium und salpetersaures Ammonium, dann Kaliumjodat und Ammoniumjodat besitzen abweichende Gestalten.

Wie bedeutend auch der Einfluss der Constitution auf die Form der Verbindung erscheint, so bedingt sie doch nicht ohne viele Ausnahmen die Gleichheit der Krystallform. Analoge Constitution neben verschiedener Form besitzen die vorher genannten Verbindungen oder auch die folgenden:

Bleichromat $PbCrO_4$ mit monoklinometrischer Form,

Bleimolybdänat $PbMoO_4$ mit quadratischer Form,

Bleisulphat $PbSO_4$ mit rhombischer Form.

Oefters findet sich umgekehrt, dass Körper von ganz ungleicher atomistischer Constitution doch gleiche Krystallform besitzen.

In sehr ähnlichen rhombischen Formen krystallisiren z. B.

Kaliumnitrat $\text{N}\Theta_2\text{-}\Theta\text{K}$ und

Bariumcarbonat $\Theta\Theta\text{-}\Theta_2\text{Ba}$;

in nahe übereinstimmenden rhombischen Formen

Natriumnitrat $\text{N}\Theta_2\text{-}\Theta\text{Na}$ und

Kalkspath $\Theta\Theta\text{-}\Theta_2\text{Ca}$;

in sehr ähnlichen quadratischen Pyramiden

Rutil $\text{Ti}\Theta_2$

Strontianhydrat $\text{Sr}\Theta + 9\text{H}_2\Theta$ und

Saures phosphors. Kalium $\text{P}\Theta\text{-}\Theta_3\text{KH}_2$ und andere Verbindungen

Mit Sicherheit kann man immer nur den Isomorphismus der Elemente und der bestimmten Verbindungen annehmen, für welchen derselbe bewiesen ist.

Substanzen, welche in Beziehung auf die Krystallform aequivalent sind, zeigen sehr oft auch in ihrem chemischen Verhalten eine grosse Uebereinstimmung. Wir finden dieses z. B. bei den Haloiden, bei Arsen und Antimon, bei den Alkalien, bei der Gruppe zu welcher Schwefelsäure gehört, bei derjenigen der Oxyde der Magnesiummetalle und bei der Eisenoxydgruppe in sehr ausgeprägter Weise.

In Folge dieser Verhältnisse ist durch den Isomorphismus das Atomgewicht vieler Elemente mit erkannt und bestimmt worden.

Beziehungen zwischen der Zusammensetzung und den Siedepunkten.

Bei chemisch ähnlichen Substanzen zeigt sich oft eine einfache Beziehung zwischen der Zusammensetzung und den Siedepunkten, wenn letztere für den mittleren Luftdruck bestimmt werden.

In vielen Fällen steigt bei denselben der Siedepunkt um eine constante Grösse für jede gleiche Differenz in der Zusammensetzung. Diese constante Grösse ist in vielen Fällen $= 19^\circ$ für die Differenz ΘH_2 in der Zusammensetzung, so bei den homologen Reihen, welche sich an Methylalkohol und Ameisensäure anschliessen, und bei den Aethern, welche aus der Vereinigung dieser Alkohole und Säuren unter Austritt von Wasser entstehen. Die Differenz der Siedepunkte des Methylalkohols und der Ameisensäure beträgt 40° , und da sowohl die Alkohole als auch die aus denselben durch Austausch von zwei Atomen Wasserstoff gegen ein Atom Sauerstoff entstehenden Säuren gleichmässig in Beziehung auf den Siedepunkt bei der Differenz von ΘH_2 sich verhalten, so ist auch der Unterschied von 40° zwischen den Siedepunkten der Alkohole und Säuren von gleichem Gehalt an Kohlenstoff ein constanter.

Die Regelmässigkeit der Differenz in den Siedepunkten, bei gleicher Differenz in der Zusammensetzung bei den genannten Reihen von

Alkoholen, Säuren und Aethern, bringt es mit sich, dass die isomeren Aether, welche hierher gehören, gleiche Siedepunkte besitzen.

Für den Unterschied von CH_2 in der Zusammensetzung findet sich noch bei vielen anderen Reihen von ähnlichen Körpern die Differenz von 19° in den Siedepunkten, bisweilen jedoch ist sie grösser, bisweilen auch kleiner als 19° . Sie beträgt ungefähr 28° bei einigen Kohlenwasserstoffen und etwa 13° bei einer Anzahl von Anhydriden organischer Säuren.

Analoge Verbindungen desselben Gehaltes an Kohlenstoff, welche aber einen verschiedenen Gehalt an Wasserstoff besitzen, haben abweichende Siedepunkte. Erniedrigung des Gehaltes an Wasserstoff bewirkt öfters eine Erhöhung des Siedepunktes, wie die folgenden Beispiele zeigen.

Propylalkohol	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	siedet bei	97°	} Differenz 10°
Allylalkohol	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	„ „	107°	
Valeriansäure	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$	„ „	175°	} „ 10°
Angelicasäure	$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$	„ „	185°	
Essigsaures Propyl	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$	„ „	93°	} „ 10°
Essigsaures Allyl	$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$	„ „	103°	

Die Zunahme des Siedepunktes ist bei diesen Körpern 5° für den Austritt eines jeden Atomes Wasserstoff. Ein umgekehrtes Verhältniss, ein Fallen des Siedepunktes beim Austritt von Wasserstoff aus einer Verbindung, zeigt sich beim Uebergange der Alkohole in Aldehyde, ohne dass sich hierbei jedoch eine Regelmässigkeit in der Grösse der Differenz bemerklich machte.

Aethylalkohol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	siedet bei	78°	} Differenz 57°
Acetaldehyd	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$	„ „	21°	
Amylalkohol	$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$	„ „	133°	} „ 32°
Valeraldehyd	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$	„ „	101°	
Benzylalkohol	$\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$	„ „	207°	} „ 28°
Bittermandelöl	$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}$	„ „	179°	

Werden bei diesen Betrachtungen analoge Verbindungen von gleichem Wasserstoffgehalte und wechselndem Gehalte an Kohlenstoff verglichen, so ergibt sich für eine Anzahl von Fällen, dass der Siedepunkt einer Verbindung durch die Differenz von einem Atom Kohlenstoff um etwa 29° verändert wird. Es siedeten z. B.

Aethylalkohol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	bei 78°	} Differenz 29°
Allylalkohol	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	„ 107°	
Buttersäure	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	„ 156°	} „ 29°
Angelicasäure	$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$	„ 185°	
Buttersaures Aethyl	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$	„ 112°	} „ 29°
Buttersaures Allyl	$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2$	„ 141°	

Bei analogen Verbindungen der aromatischen Körper findet sich ebenfalls sehr oft eine bestimmte Differenz im Siedepunkte für einen bestimmten Unterschied in der Zusammensetzung. Derselbe beträgt öfters 19° für die Differenz von CH_2 , in andern Fällen aber eine andere Zahl von Temperaturgraden für dieselbe Differenz in der Zusammensetzung.

Die aromatischen Körper zeigen gleich einem Theile der nicht gesättigten Verbindungen einen höheren Siedepunkt als die analogen Verbindungen der fetten Körper von gleichem Gehalt an Kohlenstoff, ohne dass aber für die gleiche Differenz in der Zusammensetzung eine constante Differenz in den Siedepunkten sich ergibt, wie die folgenden Beispiele zeigen.

Phenylalkohol	$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$	siedet gegen 194°	} Differenz 40°
Capronalkohol	$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$	„ „ 154°	
Benzoessäure	$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$	„ „ 253°	} „ 40°
Oenanthssäure	$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$	„ „ 213°	
Benzol	C_6H_6	„ „ 82°	} „ 20°
Propyl	C_6H_{14}	„ „ 62°	
Xylol	C_8H_{10}	„ „ 139°	} „ 30°
Butyl	C_8H_{18}	„ „ 109°	

Tritt in einer einbasischen Säure an die Stelle des Wasserrestes ein Atom Chlor, so erniedrigt sich der Siedepunkt, ebenso, wenn der Wasserrest der Alkohole durch Amid, den Rest des Ammoniaks, ersetzt wird, ohne dass sich hierbei jedoch eine constante Grösse, um welche der Siedepunkt erniedrigt wird, ergibt.

Aus diesen Thatsachen, denen sich viele andere anreihen lassen, erhellt, dass ein gewisser ursächlicher Zusammenhang zwischen den Bestandtheilen eines Körpers und dessen Siedepunkt besteht, aber zugleich, dass der Siedepunkt keineswegs einzig und allein durch die empirische Zusammensetzung der Körper bestimmt wird.

Wenn letzteres der Fall wäre, so würden die isomeren Substanzen immer gleiche Siedepunkte besitzen müssen. Dieses ist nicht der Fall, wie die folgenden Beispiele zeigen.

Diallyl	C_6H_{10}	siedet bei	58°
Hexoylen	"	"	80°
Octylen	C_8H_{10}	" gegen	120°
Aethylphenyl	"	"	133°
Bimethylphenylen (Methyltoluyl, Xylol)	"	"	139°
Aethylmethylalkohol (Propylalkohol)	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	siedet bei	97°
Dimethylmethylalkohol	"	"	87°
Methylanilin	$\text{C}_7\text{H}_9\text{N}$	"	192°
Methylphenylenamin (Toluidin)	"	"	201°
Butylalkohol	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	"	116°
Aethyläthyläther	"	"	34°
Allylalkohol	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	"	107°
Aceton	"	"	56°

Die sich so oft findende Regelmässigkeit, welche sich bei den am besten bekannten Reihen homologer Körper zeigt, dass eine gleiche Differenz in der Zusammensetzung einen gleichen Unterschied in den Siedepunkten bedingt, constatirt, dass die Anzahl der Atome in einer Verbindung, d. h. die Moleculargrösse, von bestimmten Einfluss auf den Siedepunkt ist.

Unzweifelhaft ist es, dass die Constitution der Verbindungen ebenfalls Einfluss auf den Siedepunkt derselben hat.

Wahrscheinlich ist es aber, dass ausser dem Drucke, welcher die Flüssigkeit belastet, ausser ihrer Zusammensetzung und Constitution, auch noch andere unbekannte Verhältnisse von Einfluss auf den Siedepunkt derselben sind.

Dieses zeigt sich ganz besonders bei einigen Klassen von Körpern, bei denen der Siedepunkt mit der Zunahme der Moleculargrösse nicht steigt, sondern fällt. So bei den Glycolen, deren Siedepunkt mit der Zunahme der Moleculargrösse bis zu einer bestimmten Grenze fällt, um alsdann plötzlich sehr zu steigen.

Es sieden:

Aethylglycol	$\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$	bei	197°
Propylglycol	$\text{C}_3\text{H}_6(\text{OH})_2$	"	189°
Butylglycol	$\text{C}_4\text{H}_8(\text{OH})_2$	"	183°
Amylglycol	$\text{C}_5\text{H}_{10}(\text{OH})_2$	"	177°
Hexylglycol	$\text{C}_6\text{H}_{12}(\text{OH})_2$	"	207°

Ueber die Beziehungen zwischen Zusammensetzung und specifischem Gewichte bei flüssigen und festen Körpern.

Eine so einfache Regelmässigkeit zwischen specifischem Gewicht und Moleculargewicht, wie sie sich bei den gas- oder dampfförmigen Körpern zeigt, findet sich nicht bei den flüssigen und festen Körpern, doch ergeben sich auch bei diesen einige bemerkenswerthe Verhältnisse. Dieselben treten ebenfalls am deutlichsten hervor, wenn die relativen Raumerfüllungen der Atome oder Molecule der Körper betrachtet werden. Den Ausdruck für die Atomvolume und Molecularvolume erhält man durch Division des Atom- oder Moleculargewichts durch das specifische Gewicht der betreffenden Körper. Die sich hierbei ergebenden Quotienten sind als die specifischen Volume der Körper bezeichnet worden.

Unter specifischem Volum versteht man die relative Raumerfüllung der betreffenden Körper einschliesslich der Aetherhülle, welche nach der herrschenden Annahme die Atome umgibt.

Je nach dem Grade der Temperatur ist ein Körper mehr oder weniger ausgedehnt, die denselben zusammensetzenden Atome sind mehr oder weniger entfernt von einander. Hierdurch wird das Gewicht gleicher Volume, das specifische Gewicht der Körper, verändert, und damit ebenfalls ihr specifisches Volum: der Quotient des specifischen Gewichts in das Atom- oder Moleculargewicht.

Aus diesem Grunde kann man die specifischen Volume verschiedener Körper nur dann vergleichen, wenn sie für entsprechende Temperaturen bestimmt worden sind. Daher lassen sich gasförmige Körper nicht mit flüssigen und festen vergleichen.

Unter welchen Verhältnissen sich gasförmige Körper vergleichen lassen, ist früher erörtert worden.

Werden flüssige Körper bei Temperaturen von gleicher Dampfspannung verglichen, so ergeben sich für dieselben unverkennbare Regelmässigkeiten, welche nicht hervortreten, wenn die specifischen Volume der verschiedenen Körper für ein und dieselbe Temperatur bestimmt worden sind.

Man pflegt die Bestimmung der specifischen Volume der flüchtigen Flüssigkeiten für den Siedepunkt derselben auszuführen, und ergibt sich alsdann, dass in grosse Klassen von Verbindungen die Elemente mit einem constanten Werthe in Beziehung auf die Raumerfüllung eintreten, so dass also die specifischen Volume der Molecule sich zusammensetzen aus den specifischen Volumen der Atome, aus welchen sie bestehen.

Diese einfache Regelmässigkeit wurde zuerst erkannt, später fand sich aber, dass sich die specifischen Volume nicht aller Verbindungen aus denselben Zahlen für die einzelnen Atome der verschiedenen Elemente

zusammensetzen, dass also ausser der Temperatur noch andre Verhältnisse den Abstand der Atome in flüssigen Verbindungen bedingen. Rechnet man diesen Einfluss auf solche Atome derjenigen Elemente, welche in verschiedener Weise in den Verbindungen, die beim Vergleiche ihrer Volume Abweichungen erkennen lassen, enthalten sind, so kann man sagen, dieses oder jenes Atom besitze unter verschiedenen Verhältnissen eine abweichende Raumerfüllung. Solches fand sich z. B. beim Sauerstoff und beim Schwefel und wurde erkannt, dass das Volum der Atome dieser Elemente abhängig davon sei, ob dieselben innerhalb oder ausserhalb der Radicale befindlich seien.

Auf dieses Verhältniss und auf weitere Ausnahmen von der Regel, dass die Atome immer mit einer bestimmten Grösse für das Volum der Verbindung wirksam sind, wird später zurückzukommen sein.

Nach den Bestimmungen von H. Kopp tragen die Atome der folgenden Elemente mit den beigesetzten Zahlen zu dem specifischen Volum einer sehr grossen Anzahl von Verbindungen bei, wobei vorausgesetzt ist, dass die specifischen Gewichte auf Wasser von 0° als Einheit bezogen, und dass sie für den Siedepunkt der Verbindungen bestimmt sind.

Element	Atom-		Specifisches Volum
	Formel	Gewicht	
Kohlenstoff	C	12	11
Wasserstoff	H	1	5,5
Chlor	Cl	35,5	22,8
Brom	Br	80	27,8
Jod	J	127	37,5
Sauerstoff	O	16	12,2 im Radicale 7,8 ausserhalb des Radicals.

Belege für die Richtigkeit dieser Zahlen finden sich in den folgenden Tafeln in grosser Anzahl.

Für viele isomere Körper von ähnlicher Constitution, für die Verbindungen, in welchen die einzelnen Atome mit derselben Valenz thätig sind und in welchen die Bindung der Atome eine analoge ist, wurde constatirt, dass sie, obgleich sie sehr verschiedene Siedepunkte besitzen können, doch bei ihren Siedepunkten dieselbe Raumerfüllung haben. Die folgende Tabelle liefert hierfür einige Belege.

Verbindung	Molecular-		Siede- punkt	Spec. Gew.	Specifisches Volum
	Formel	Gewicht		beim Siedepunkt	
Essigsäure	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	60	118°	{ 0,9488— 0,94043	63,5—63,8
Ameisensaures Methyl	"	"	36°	0,94637	63,4
Propionsäure	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$	74	137°	0,86651	85,4—86
Ameisensaures Aethyl	"	"	55°	{ 0,87161— 0,86347	84,9—85,7
Essigsäures Methyl	"	"	55°	{ 0,88411— 0,86247	83,7—85,8
Buttersäure	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	88	156°	{ 0,82706— 0,81632	106,4—107,8
Essigsäures Aethyl	"	"	74°	{ 0,81973— 0,81632	107,4—107,8

Für die Glieder der homologen Reihen ergab sich, dass eine gleiche Differenz in der Zusammensetzung einer gleichen Differenz der specifischen Volume entspricht. Der Zusammensetzungsdifferenz von CH_2 entspricht bei vielen homologen Reihen eine Differenz von 22 im specifischen Volum. Sie setzt sich zusammen aus dem specifischen Volum 11 für ein Atom Kohlenstoff und 11 für zwei Atome Wasserstoff. Belege für das Statthaben dieser Differenz finden sich in der vorstehenden und in mehreren der nachfolgenden Tafeln.

Zwei Körper von übrigens gleicher Zusammensetzung, dadurch verschieden, dass der eine ein Atom Kohlenstoff weniger aber zwei Atome Wasserstoff mehr als der andere enthält, besitzen, da Kohlenstoff und Wasserstoff in dem Verhältnisse von 1 : 2 für die Raumerfüllung äquivalent erscheinen, gleiche specifische Volume bei ihren Siedepunkten. Die folgenden Beispiele zeigen diese Äquivalenz von einem Atom Kohlenstoff und zwei Atomen Wasserstoff in Beziehung auf das specifische Volum.

Benzoesaures Aethyl $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2$ und valeriansaures Aethyl $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$ besitzen bei ihren Siedepunkten gleiche specifische Volume (172,3—174,8), Cymol $\text{C}_{10}\text{H}_{14}$ und Butyl C_8H_{18} zeigen dieselben Verhältnisse, indem sie bei verschiedener Zusammensetzung gleiche specifische Volume (183,5—186,6) besitzen.

Analoge und isomere chlorhaltige Verbindungen besitzen bei ihren Siedepunkten ebenfalls gleiche specifische Volume, so z. B. Chloraethy-

len $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ bei 85 und Chloräthyliden $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ bei 64°, oder auch einfach gechlortes Chloräthyl $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$ bei 115° und zweifach gechlortes Chloräthyl $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ bei 75°.

Bei analogen Chlor, Brom oder Jod enthaltenden Verbindungen finden sich constante Differenzen im specifischen Volumen, wenn eines dieser Elemente durch ein anderes ersetzt ist.

Die Nothwendigkeit für den Sauerstoff zwei verschiedene Werthe anzunehmen, ergibt sich, wenn die specifischen Volume von Alkoholen und Aethern auf der einen Seite mit den specifischen Volumen von Säuren, Säureanhydriden und gemischten Aethern auf der anderen Seite verglichen werden.

Bei den Verbindungen der ersten Klassen ist der Sauerstoff mit dem Werthe von 7,8, bei den Verbindungen der anderen Klassen zum Theil mit einem höheren Werthe, nämlich mit demjenigen von 12,2 in Rechnung zu bringen. Es ist dieses der Sauerstoff, welcher als im Radicale befindlich angesehen wird, während der Sauerstoff, welcher in den Säuren und Anhydriden als ausserhalb der Radicale befindlich angenommen wird, und welcher wie der Sauerstoff der Alkohole und Aether als Binder zweier Gruppen thätig ist, auch mit dem specifischen Volum von 7,8 in den Verbindungen bei ihren Siedepunkten auftritt.

Unter diesen Voraussetzungen und unter der Annahme, dass dem Kohlenstoff das Volum von 11, dem Wasserstoff dasjenige von 5,5 zukomme, berechnen sich die specifischen Volume der nachstehenden Verbindungen für ihre Siedepunkte in guter Uebereinstimmung mit den gefundenen Zahlen.

Substanz	Molecular-		Siede- punkt	Specifisches Volum	
	Formel	Gew.		beobachtet	berechnet
Methylalcohol	$\text{CH}_3\text{H}\left\{\begin{array}{l} \text{O} \\ \text{H} \end{array}\right\}$	32	59°	41,9-42,2	40,8
Aethylalkohol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{H}\left\{\begin{array}{l} \text{O} \\ \text{H} \end{array}\right\}$	46	78°	61,8-62,5	62,8
Biäthyläther	$\text{C}_2\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5\left\{\begin{array}{l} \text{O} \\ \text{H} \end{array}\right\}$	74	34°	105,6-106,4	106,8
Ameisensäure	$\text{H-CO}\left\{\begin{array}{l} \text{O} \\ \text{H} \end{array}\right\}$	46	99°	40,9-41,8	42,0
Valeriansäure	$\text{H}_9\text{C}_4\text{-CO}\left\{\begin{array}{l} \text{O} \\ \text{H} \end{array}\right\}$	102	175°	130,2-131,2	130,0
Essigsäure-Anhydrid	$\text{H}_3\text{C-CO}\left\{\begin{array}{l} \text{O} \\ \text{H} \end{array}\right\}$ $\text{H}_3\text{C-CO}\left\{\begin{array}{l} \text{O} \\ \text{H} \end{array}\right\}$	105	138°	109,9-110,1	109,5
Ameisensaures Amyl	$\text{H-CO}\left\{\begin{array}{l} \text{O} \\ \text{H} \end{array}\right\}$ $\text{C}_4\text{H}_{11}\left\{\begin{array}{l} \text{O} \\ \text{H} \end{array}\right\}$	116	112°	149,4-150,2	152,0

Aus den Untersuchungen über das specifische Volum von Schwefelverbindungen, welche den Alkoholen und Aethern entsprechen, hat sich ergeben, dass dem Schwefel ausserhalb des Radicals der Werth von 22,6 für die Raumerfüllung bei dem Siedepunkte der Verbindungen beizulegen ist.

Bei Annahme dieses Werthes für Schwefel und der früher erwähnten Werthe für Kohlenstoff und Wasserstoff zeigt sich bei den folgenden Verbindungen eine annähernde Uebereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung.

Substanz	Molecular-		Siedepunkt	Specifisches Volum	
	Formel	Gew.		beobachtet	berechnet
Mercaptan	$\text{C}_2\text{H}_5\text{S}$	62	36°	76,0-76,1	77,6
Schwefelmethyl	$(\text{CH}_3)_2\text{S}$	62	41°	75,7	77,6
Schwefeläthyl	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$	90	91°	120,5-121,5	121,6

Für Schwefelkohlenstoff ergab die Bestimmung des specifischen Volums beim Siedepunkte (46 — 47°) die Werthe 61,4 bis 62,4. Wird der Werth des Kohlenstoffs zu 11 gerechnet, so bleiben für die beiden Atome Schwefel 50,4 — 51,4 Volume, also mehr als für zwei Atome extraradicalen Schwefels verlangt wird. Die beiden Atome Schwefel des Schwefelkohlenstoffs sind in ihrem chemischen Verhalten sehr verschieden, das eine Atom besitzt eine grössere Beweglichkeit als das andere und tritt leicht in die Stellung eines Binders über. Wird demselben der Werth des extraradicalen Schwefels beigelegt, so bleibt für das andere Atom Schwefel der Werth von 27,8 — 28,8. Letztere Zahlen bezeichnen den Werth des Schwefels im Radicale, wenn man dem Schwefelkohlenstoff die Formel $(\text{CS})_2$ beilegt. Hierbei ist jedoch zu bemerken, dass der extraradicalen Schwefel des Schwefelkohlenstoffs nicht genau dem extraradicalen Schwefel des Schwefelwasserstoffs und des Mercaptans vergleichbar ist, indem ersterer vom Kohlenstoff vollständig gebunden erscheint, während der Schwefel in den letztgenannten Verbindungen zwei verschiedene Gruppen bindet.

In den vorstehend genannten Verbindungen ist der Schwefel als bivalent anzunehmen und kommt solcher, wie es scheint, mit zwei Werthen für die Raumerfüllung vor. In den folgenden Verbindungen ist der Schwefel quadrivalent anzunehmen und zeigt sich, dass er in dieser Form ebenfalls das specifische Volum von 22,6 besitzt, indem bei der Annahme

dieses Werthes für den Schwefel die beobachteten und die berechneten specifischen Volume einiger untersuchten Verbindungen annähernde Uebereinstimmung zeigen.

Substanz	Molecular-		Siedepunkt	Specifisches Volum	
	Formel	Gew.		beobachtet	berechnet
Schweflige Säure	$(\text{S}\Theta)\Theta$	64	-8°	43,9	42,6
Schwefligsaures Aethyl	$(\text{S}\Theta)(\Theta\text{C}_2\text{H}_5)_2$	138	160°	148,8-149,5	149,4

Endlich zeigt der Schwefel im Anhydrid der Schwefelsäure noch ein anderes und zwar ein entschieden kleineres specifisches Volum, wenn nämlich bei der Berechnung des specifischen Volums dieser Verbindung für zwei Atome Sauerstoff die Werthe 12,2 und für ein Atom desselben der Werth von 7,8 in Rechnung gebracht werden, wie es geschehen muss, wenn zwei Atome Sauerstoff als im Radicale befindlich anzunehmen sind und wenn nicht berücksichtigt wird, dass die Veränderung des specifischen Volums nicht durch eine Veränderung der Grösse der Atome, sondern durch Veränderung des Abstandes der Atome von einander bedingt sein wird.

Das specifische Volum des Anhydrids der Schwefelsäure $(\text{S}\Theta_2)\Theta$ ist beim Siedepunkte ($46 - 47^\circ$) zu 44,18 — 44,19 bestimmt worden. Wird hiervon der Werth von zwei Atomen Sauerstoff im Radicale mit 24,4 und der Werth von einem Atom Sauerstoff ausserhalb des Radicals mit 7,8 abgezogen, so ergibt sich 12,0 als Werth des hexavalenten Schwefels.

Für Schwefel innerhalb des Radicals sind hiernach drei verschiedene Werthe für die Raumerfüllung anzunehmen.

Bivalenter Schwefel besitzt denjenigen von 27,3, quadrivalenter Schwefel denjenigen von 22,6 und hexavalenter Schwefel den von 12,0.

Hieraus scheint zu folgen, dass die Verbindungen um so dichter sind, je grösser die Anzahl Affinitäten ist, welche die Atome in denselben äussern.

Für diese Annahme sprechen auch die Ergebnisse der Untersuchung einiger ungesättigten Kohlenwasserstoffe und einiger anderen Verbindungen, in welchen gleichfalls freie Affinitäten anzunehmen sind.

In der folgenden Tabelle sind die specifischen Volume einiger ungesättigten Verbindungen, nebst den Werthen, welche sich nach den Re-

geln von Kopp für dieselben berechnen, und die Anzahl bivalenter Kohlenstoffatome, welche sie zu enthalten scheinen, angegeben.

Substanz	Molecular-		Siedepunkt	Specif. Volum beim Siedepunkte		Differenz	Gehalt an C Atomen
	Formel	Gew.		beob.	be- rech.		
Amylen	C_5H_{10}	70	$\left\{ \begin{array}{l} 30- \\ 35,5^0 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 111,24 \\ 112,47 \end{array} \right.$	110	$\left\{ \begin{array}{l} 1,24 \\ 2,47 \end{array} \right.$	1
Diallyl	$(C_3H_5)_2$	82	$\left\{ \begin{array}{l} 58- \\ 59,5^0 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 126,7 \\ 127,0 \end{array} \right.$	121	$\left\{ \begin{array}{l} 5,7- \\ 6,0 \end{array} \right.$	2
Valerylen	C_5H_8	68	$\left\{ \begin{array}{l} 41- \\ 42^0 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 103,27 \\ 104,48 \end{array} \right.$	99	$\left\{ \begin{array}{l} 4,27- \\ 5,48 \end{array} \right.$	2
Zweifachgechlor- tes Aethylen	$C_2H_2Cl_2$	97	37^0	79,9	78,6	1,3	1
Chlorkohlenstoff	C_2Cl_4	166	123^0	115,4	113,2	2,2	1

Hiernach scheint auch bei dem Kohlenstoff das Verhältniss obzuwalten, welches sich bei dem Schwefel zeigt, dass nämlich die Dichtigkeit der Verbindungen um so grösser ist, je grösser die Anzahl der Affinitäten, welche die Atome in derselben äussern, umgekehrt also das specifische Volum um so grösser, je weniger die Affinitäten in einer Verbindung gesättigt sind.

Die Zahl der auf das specifische Volum untersuchten ungesättigten Kohlenstoffverbindungen ist aber noch sehr klein, auch sind die Abweichungen, deren Gewicht allerdings wesentlich dadurch gestärkt wird, dass sie sämmtlich nach einer Seite hin liegen, nicht so gross, dass sie nicht möglicherweise durch Beobachtungsfehler bedingt sein könnten.

Der Kohlenstoff scheint in den aromatischen gesättigten Verbindungen das specifische Volum zu besitzen, welches dem quadrivalenten Kohlenstoff zukommt, wie ein Vergleich der beobachteten und der berechneten Werthe für die folgenden Verbindungen ergibt.

Vergleich des Kohlenstoffes im Radicale oder ungesättigten Zustande mit dem im gesättigten Zustande. Die beobachteten specifischen Volumina der Alkohole stimmen ziemlich mit den berechneten überein, wenn man den Kohlenstoff als quadrivalent betrachtet. Der Sauerstoff als intradicaler mit 12,2 in Rechnung gebracht wird, als annehmbarer. Auch Kohlenstoff mit dem Werthe von 12,2 kann der Sauerstoff als extradicaler mit dem geringen von 12,2 annehmbar sein. In der folgenden Tabelle sind die specifischen Volumina einiger ungesättigter Verbindungen, nebst den Werthen, welche sich nach den Be-

Substanz	Formel	Specifisches Volum beim Siedepunkte	
		beobachtet	berechnet
Benzol	C_6H_6	96,0- 99,7	99,0
Cymol	$C_{10}H_{14}$	183,5-185,2	187,0
Naphtalin	$C_{10}H_8$	149,2	154,0
Phenylalkohol	C_6H_5-OH	103,6-104,0	106,8
Benzylalkohol	C_7H_7-OH	123,7	128,8
Benzoessäure	C_7H_5O-OH	126,9	130,0
Benzoesaures Methyl	$C_7H_5O-O-CH_3$	148,5-150,3	152,0
Benzoesaures Aethyl	$C_7H_5O-O-C_2H_5$	172,4-174,8	174,0
Salicylsaures Methyl	$C_7H_4(OH)O-CH_3$	156,2-157,0	159,8
Benzoesaures Amyl	$C_7H_5O-O-C_5H_{11}$	247,7	240,0
Zimmtsaires Aethyl	$C_9H_7O-O-C_2H_5$	211,3	207,0

Zwar treten bei den beobachteten und berechneten specifischen Volummen dieser Verbindungen erhebliche Differenzen hervor, doch liegen die meisten so, dass die Annahme, in denselben sei Kohlenstoff weniger dicht enthalten als quadrivalenter Kohlenstoff ist, ausgeschlossen erscheint. Nur bei benzoesaurem Amyl und zimmtsauerm Aethyl ist das beobachtete specifische Volum grösser als das berechnete. Letztere Verbindung enthält, wie früher (S. 122) dargelegt worden ist, ein Atom bivalenten Kohlenstoffs und befindet sich also das beobachtete specifische Volum in Uebereinstimmung mit dieser Annahme, während es grösser ist, als sich nach den Regeln von Kopp berechnet.

Die Betrachtung des chemischen Verhaltens der Aldehyde hatte ergeben, dass einige Unsicherheit darüber herrscht, ob dieselben als gesättigte oder als ungesättigte Verbindungen anzusehen sind, und ob also ihr Sauerstoff im Radicale oder ausserhalb desselben befindlich ist. Das specifische Volum derselben kann diese Frage nicht entscheiden, da anscheinend die Differenz des bivalenten und des quadrivalenten Kohlenstoffs annähernd so gross ist, wie der Unterschied in den specifischen Volum des Sauerstoffs im Radicale oder ausserhalb desselben. Die beobachteten specifischen Volume der Aldehyde stimmen ziemlich mit den berechneten überein, ebensowohl wenn aller Kohlenstoff als quadrivalenter mit 11 und der Sauerstoff als intraradicaler mit 12,2 in Rechnung gebracht wird, als auch wenn ein Atom Kohlenstoff mit dem Werthe von 14 und dann der Sauerstoff als extraradicaler mit demjenigen von 7,8 angenommen wird.

Substanz	Formel	Specifisches Volum beim Siedepunkte	
		beobachtet	berechnet
Acetaldehyd	$\left\{ \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_3\text{O} \\ \text{H} \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{OH} \end{array} \right\}$	56,0-56,9	56,2
			54,8
Valeraldehyd	$\left\{ \begin{array}{c} \text{C}_5\text{H}_9\text{O} \\ \text{H} \\ \text{H}_9\text{C}_4-\text{C}-\text{OH} \end{array} \right\}$	117,3-120,3	122,2
			120,8
Bittermandelöl	$\left\{ \begin{array}{c} \text{C}_7\text{H}_5\text{O} \\ \text{H} \\ \text{H}_6\text{C}_5-\text{C}-\text{OH} \end{array} \right\}$	118,4	122,2
			120,8
Cuminol	$\left\{ \begin{array}{c} \text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O} \\ \text{H} \\ \text{H}_{11}\text{C}_9-\text{C}-\text{OH} \end{array} \right\}$	189,2	188,2
			186,8

Acetaldehyd und Aethylenoxyd sind isomere Verbindungen, das specifische Gewicht der letzteren ist grösser als das der ersteren und ist daher anzunehmen, dass Aethylenoxyd weder bivalenten Kohlenstoff noch den Sauerstoff im Radicale befindlich enthält. Wie früher (S. 89) dargelegt worden ist, würde das Entstehen und das Verhalten der Körper, welche als Oxyde polyvalenter Kohlenwasserstoffe angesehen werden, mehr dafür sprechen dieselben als ungesättigte Alkohole anzunehmen, wenn dieses wegen des specifischen Gewichts des Aethylenoxydes zulässig wäre.

Eine Anzahl stickstoffhaltiger Verbindungen, welche zu verschiedenen Klassen gehören, sind auf ihr specifisches Volum untersucht worden.

Das Volum des trivalenten Stickstoffs in den flüchtigen Basen hat sich beim Siedepunkte derselben zu 2,3 ergeben, wie ein Vergleich der beobachteten und berechneten Werthe in der folgenden Tabelle zeigt.

Substanz	Formel	Specifische Volume beim Siedepunkte	
		beobachtet	berechnet
Aethylamin	$\text{C}_2\text{H}_7\text{N} = \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$	65,3	62,8
Anilin	$\text{C}_6\text{H}_7\text{N} = \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	106,4-106,8	106,8
Amylamin	$\text{C}_5\text{H}_{13}\text{N} = \text{C}_5\text{H}_{11}\text{NH}_2$	125,0	128,8
Aethylanilin	$\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N} = \text{C}_2\text{H}_5, \underbrace{\text{C}_6\text{H}_5}_{\text{NH}}$	150,6	150,8
Caprylamin	$\text{C}_8\text{H}_{19}\text{N} = \text{C}_8\text{H}_{17}\text{NH}_2$	190,0	194,8
Diäthylanilin	$\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{N} = \text{C}_6\text{H}_5, \underbrace{(\text{C}_2\text{H}_5)_2}_{\text{N}}$	190,5	194,8

Im Cyan und in den Cyanverbindungen besitzen die Atome, welche das Cyan bilden, ein erheblich grösseres specifisches Volum, als sich für dieselben berechnet, wenn man die Zahlen für den quadrivalenten Kohlenstoff und den trivalenten Stickstoff hierbei zu Grunde legt. Sie würden sich hiernach zu $11 + 2,3 = 13,3$ ergeben, während sich die specifischen Volume der Cyanverbindungen annähernd übereinstimmend mit den gefundenen berechnen, wenn das specifische Volum von CN zu 28 angenommen wird, wie die folgende Tabelle lehrt.

Substanz	Formel	Specifisches Volum beim Siedepunkte	
		beobachtet	berechnet
Cyan	$(\text{CN})_2$	57,8-60*	56
Cyanwasserstoff	HCN	39,1	33,5
Cyanmethyl	$\text{H}_3\text{C-CN}$	54,3	55,5
Cyanäthyl	$\text{H}_5\text{C}_2\text{-CN}$	77,2	77,5
Cyanphenyl	$\text{H}_5\text{C}_6\text{-CN}$	121,6-121,9	121,8
Cyansaures Aethyl	$\text{H}_5\text{C}_2\text{-O-CN}$	84,3-84,8	85,3
Schwefelcyanmethyl	$\text{H}_3\text{C-S-CN}$	75,2-78,2	78,1
Schwefelcyanäthyl	$\text{H}_5\text{C}_2\text{-S-CN}$	99,1	100,1

Blausäure zeigt ein beträchtlich grösseres specifisches Volum, als die Uebereinstimmung mit den anderen Cyanverbindungen erfordert. Die Ursache hiervon ist nicht anzugeben.

*) Für 37—39° über dem Siedepunkt.

Es erklärt sich das abweichende und zwar grössere specifische Volum des Kohlenstoffs und Stickstoffs im Cyan, wenn die betreffenden Atome bivalent und monovalent sind, wie es das chemische Verhalten der Cyanverbindungen sehr wahrscheinlich macht.

Hier möge daran erinnert werden, dass sich für die specifische Wärme des Kohlenstoffs und des Stickstoffs in den Cyanverbindungen (S. 51) eine grössere Zahl ergibt, als sich für die aequivalente Menge dieser Elemente in anderen Verbindungen ergeben hat. Es wäre möglich, dass dieses auf eine Beziehung der specifischen Wärme der Atome zu der Zahl der Affinitäten, welche sie in den Verbindungen äussern, hindeutete. Die geringere specifische Wärme derjenigen Verbindungen, welche die Atome in einem sehr gesättigten Zustande enthalten, wie z. B. die Salze der Schwefel-, Phosphor-, Chlorsäure und anderer Säuren (S. 51) scheint zu derselben Annahme zu führen. Doch müssen weitere Untersuchungen feststellen, ob die Zahl der thätigen Affinitäten in einer Verbindung ihre specifische Wärme beeinflusst, und ob letztere um so grösser ist, je geringer die Zahl der thätigen Affinitäten und je weniger dicht die Verbindung ist.

In den Aethern der salpetrigen Säure und in den Nitroverbindungen kommt der Gruppe NO_2 das specifische Volum von 33 zu, welches auch die freie Untersalpetersäure und das Radical der Salpetersäure besitzen. Wie sich dieses aus den specifischen Volumen der Bestandtheile berechnet, ist unbekannt.

Von Phosphorverbindungen sind bis jetzt nur sehr wenige auf ihr specifisches Volum untersucht worden, doch scheint sich auch bei diesen eine Beziehung des Gesetzes der multiplen Proportionen zu der Raumerfüllung zu zeigen. Wird für den Phosphor, welcher drei Affinitäten äussert, das specifische Volum von 25 und für denjenigen, welcher fünf Affinitäten äussert, dasjenige von 22 in Rechnung gebracht, ferner das specifische Volum des Chlors zu 22,8, das des Broms zu 27,8 und das des Sauerstoffs im Radicale zu 12,2 angenommen, so zeigt sich zwischen dem beobachteten und berechneten specifischen Volum der folgenden Körper eine genügende Uebereinstimmung.

Substanz	Formel	Specifisches Volum beim Siedepunkte	
		beobachtet	berechnet
Phosphorchlorür	PCl_3	93,1-93,9	93,4
Phosphorbromür	PBr_3	108,6	109,4
Phosphoroxychlorid	$(\text{PO})\text{Cl}_3$	101,4-102,2	101,6

Es ist nicht festgestellt, bei welcher Temperatur die specifischen Volume fester Körper zu vergleichen sind, da aber ihre Ausdehnung in grosser Entfernung von ihrem Schmelzpunkte nur sehr gering ist, so lassen sich die specifischen Volume solcher fester Körper, welche einen hohen Schmelzpunkt besitzen und welche bei gewöhnlicher Temperatur bestimmt sind, einigermassen vergleichen.

Zink z. B. erleidet eine starke Ausdehnung durch die Wärme, aber eine Differenz in der Temperatur von 100^0 ändert sein specifisches Volum Product noch nicht um 1 Procent, daher lässt sich das specifische Volum des Zinks mit demjenigen vieler anderen Metalle vergleichen, wenn auch die Temperaturen, bei welchen der Vergleich vollständig zulässig wäre, weit auseinander liegen sollten.

Bei einigen Gruppen ähnlicher Elemente findet sich annähernde Gleichheit der specifischen Volume. Dieses ist z. B. der Fall bei den Elementen der folgenden Tabelle.

Element	Atom- gewicht	Specifisches Gewicht	Specifisches Volum
Eisen	56	7,80	7,2
Kupfer	63,4	8,95	7,0
Kobalt	59	8,51	7,0
Nickel	59	8,82	6,8
Mangan	55	8,01	6,8

Bei anderen Metallen der isomorphen Magnesiumgruppe findet sich diese Regelmässigkeit nicht, so z. B. nicht bei denjenigen der folgenden Tabelle.

Element	Atom- gewicht	Specifisches Gewicht	Specifisches Volum
Magnesium	24	1,75	13,8
Calcium	40	1,578	25,4
Zink	65,2	7,20	9,0
Cadmium	112	8,65	12,94

Aehnliche Uebereinstimmung und Nichtübereinstimmung der specifischen Volume zeigt sich auch bei anderen Gruppen analoger Elemente, z. B.

Elemente	Atom- gewicht	Specifisches Gewicht	Specifisches Volum
Schwefel	32	2,0	16,0
Selen	79,4	4,8	16,6
Tellur	128	6,294	20,34
Gold	197	19,34	10,2
Silber	108	10,57	10,2
Natrium	23	0,964	23,9
Kalium	39	0,865	22,65
Lithium	7	0,593	11,8
Phosphor (metallische Modification)	31	2,34	13,24
Arsen	75	5,63	13,3
Antimon	122	6,72	18,2

Schwefel und Selen besitzen gleiche specifische Volume, eine abweichendes kommt dem Tellur zu. Die isomorphen Metalle Gold und Silber, dann auch Kalium und Natrium zeigen gleich grosse oder fast gleiche Raumerfüllungen. Phosphor in der metallischen Modification und Arsen zeigen ebenfalls gleiche specifische Volume, aber eine abweichende Raumerfüllung besitzt Antimon, welches isomorph mit Arsen ist. Von Phosphor und Arsen bilden vier Atome ein Gasmolecul. Im festen Zustande erfüllen diese Elemente Räume, welche ungefähr eben

so gross sind, wie der Raum, welchen das Cadmiumatom im festen Zustande erfüllt. Das Gasmolecul des Cadmiums besteht aber nur aus einem Atome.

Isomorphe Verbindungen haben oft ein sehr abweichendes, oft ein annähernd gleiches specifisches Volum. Dieses zeigt sich z. B. bei der Gruppe der regulär krystallisirenden Spinelle, wie die Angaben der folgenden Tabelle ergeben.

Spinelle	Molecular-Gewicht	Specifisches Gewicht	Specifisches Volum
$\text{Zn}(\text{Al}_2)\text{O}_4$	184	4,58	40,2
$\text{Mg}(\text{Al}_2)\text{O}_4$	142,8	3,45	41,4
$\text{Zn}(\text{Cr}_2)\text{O}_4$	236	5,31	44,4
$\text{Mn}(\text{Cr}_2)\text{O}_4$	225,8	4,87	46,4
$\text{Fe}(\text{Fe}_2)\text{O}_4$	232	5,09	45,6
$\text{Zn}(\text{Fe}_2)\text{O}_4$	141,2	5,13	47,0

Bei vielen Verbindungen zeigt sich, dass das specifische Volum derselben übereinstimmt mit der Summe der specifischen Volume ihrer Bestandtheile.

Dieser Fall findet sich, wie die folgenden Beispiele zeigen, bei einer Anzahl von Spinellen, deren Formel sich zusammensetzt aus derjenigen der Oxyde Me_2O_3 und der Oxyde MeO . Das specifische Volum des Gahnits, $\text{Zn}(\text{Al}_2)\text{O}_4$, ist 40,2, dasjenige des Zinkoxyds 14,42 + dem der Thonerde 25,8 ist ebenfalls = 40,22; Chromoxydzinkoxyd $\text{Zn}(\text{Cr}_2)\text{O}_4$ besitzt das specifische Volum 44,4; aus dem des Zinkoxyds (14,42) und demjenigen des Chromoxyds (29,2) berechnet sich dasselbe zu 43,62.

Für gleiche Differenz in der Zusammensetzung ergeben sich hier nach gleiche Unterschiede der specifischen Volume und erlaubt dieses das specifische Volum von Elementen aus dem specifischen Volum von Verbindungen zu berechnen.

Hierbei treten sehr merkwürdige Ausnahmen auf. Die folgende Tabelle zeigt z. B., dass Sauerstoff in sehr vielen Fällen einen annähernd gleichen Einfluss auf das specifische Volum der Oxyde ausübt, dass öfters aber auch ganz erhebliche Abweichungen hierbei vorkommen.

Substanz	Differenz	Atom- u. Molecular- gewicht	Differenz	Specifisches Gewicht	Specifisches Volum	Differenz
$\text{Ed}\theta$	{ θ	128	{ 16	7,00	18,20	{ 5,26
Ed		112		8,65	12,94	
$\text{Eu}\theta$	{ θ	79,4	{ 16	6,38	12,44	{ 5,44
Eu		63,4		8,95	7,0	
$\text{Zn}\theta$	{ θ	81,2	{ 16	5,63	14,42	{ 5,42
Zn		64,2		7,20	9,0	
$\text{Pb}\theta$	{ θ	223	{ 16	9,36	23,8	{ 5,6
Pb		207		11,38	18,2	
$\text{Mg}\theta$	{ θ	40	{ 16	3,64	10,98	{ -2,82
Mg		24		1,75	13,80	
$\text{Al}_2\theta_3$	{ θ_3	102,8	{ $48=$ 3×16	4,00	25,8	{ $3,4=$ $3 \times 1,1$
Al_2		54,8		2,67	22,4	
$\text{Cr}_2\theta_3$	{ θ_3	152,4	{ $48=$ 3×16	5,21	29,2	{ $13,9=$ $3 \times 4,6$
Cr_2		104,4		6,81	15,3	
$\text{Fe}_2\theta_3$	{ θ_3	160	{ $48=$ 3×16	5,224	30,6	{ $16,2=$ $3 \times 5,4$
Fe_2		112		7,80	14,4	
$\text{Si}\theta_2$	{ θ_2	60	{ $32=$ 2×16	2,652	22,6	{ $11,4=$ $2 \times 5,7$
Si		28		2,49	11,2	
$\text{Sn}\theta_2$	{ θ_2	150	{ $32=$ 2×16	6,69	21,4	{ $5,2=$ $2 \times 2,6$
Sn		118		7,30	16,2	

In der Regel zeigt sich für jedes Atom Sauerstoff in einer Verbindung eine Zunahme des specifischen Volums von 5,4—5,5. Bei der Thonerde fällt dieselbe auf 1,1, bei dem Magnesiumoxyde zeigt sich auffallender Weise keine Zunahme, sondern eine Reduction des specifischen Volums gegen dasjenige des Metalls. Aehnliches findet sich bei mehreren Metallen, z. B. beim Kalium. Kieselsäure zeigt gegen Silicium für jedes Atom Sauerstoff eine Zunahme des specifischen Volums von 5,7, bei der analog constituirten Zinnsäure ist der Werth von jedem Atom Sauerstoff weniger als halb so gross.

Diese Abweichungen beruhen vielleicht darauf, dass die festen Molecule der Elemente, deren Sauerstoffverbindungen kleinere Volume besitzen, als sich nach den Volumen der Bestandtheile berechnet, aus Atomen mit freien Affinitäten bestehen, und dass also auch bei den festen Körpern eine Beziehung zwischen specifischem Volum und der Anzahl thätiger Affinitäten vorhanden ist, wie dieses bei den flüssigen Körpern wahrscheinlich gemacht wurde.

Ogleich sich kaum verkennen lässt, dass gewisse Beziehungen zwischen der Zahl der thätigen Affinitäten, zwischen der Krystallform

und den specifischen Volumen der festen Verbindungen bestehen müssen, aber eine Einsicht in diese Verhältnisse ist sehr erschwert sowohl durch den Umstand, dass uns nicht bekannt ist bei welcher Temperatur die specifischen Volume der verschiedenen festen Körper zu vergleichen sind, als auch dadurch, dass bei den kleinen Zahlen, durch welche die specifischen Volume ausgedrückt werden, geringe Abweichungen innerhalb der Fehlergrenzen fallen und endlich besonders noch dadurch, dass kein Mittel bekannt ist, durch welches die Moleculargrösse der Elemente im festen Zustande und die Zahl der Affinitäten, welche die Atome in den Moleculen der Elemente äussern, bestimmt werden könnten.

Sollte es der fortschreitenden Wissenschaft gelingen, Einsicht in die Constitution der Molecule der Elemente im festen Zustande zu erlangen, so würde hierdurch wahrscheinlich eine wichtige Grundlage zur Erkenntniss der Beziehungen der Raumerfüllung und der Krystallform zu der Zusammensetzung bei den festen Körpern geliefert werden.

Wärmewirkungen bei Verbrennungen.

Im Vorstehenden ist öfters erwähnt worden, dass bei gewissen Vorgängen Temperaturveränderungen eintreten. So entwickelt sich Wärme bei dem Uebergange von Substanzen aus einer Modification in eine andere; dann tritt Entwicklung von Wärme ein, wenn Hydratwasser gebunden wird oder wenn Gase absorbirt werden. Erniedrigung der Temperatur erfolgt bei der Auflösung von Salzen. Wärme wird ebenfalls frei, wenn sich chemische Verbindungen bilden. Quantitative Bestimmungen der Wärmemengen, welche hierbei frei werden, sind vielfach ausgeführt worden, sie haben jedoch keine übereinstimmenden Resultate geliefert und bestimmte Regelmässigkeiten haben sich bis jetzt nicht dabei ergeben.

Die wichtigsten dieser Bestimmungen, diejenigen, welche die Wärmewirkung beim Verbrennen verschiedener Substanzen betreffen, sollen im Folgenden dargelegt werden. Zur Bestimmung der Wärmemengen, welche bei Verbrennungen frei werden, werden verschiedenartige Apparate benutzt; sehr oft lässt man die Verbrennung in einem mit Wasser umgebenen Raume vor sich gehen und misst durch die Temperaturerhöhung, welche das Wasser hierbei erleidet, die freigewordene Wärmemenge.

Als eine Wärmeeinheit (W. E.) wird die Wärmemenge, welche bei der Verbrennung eines Gewichtstheils der verbrannten Substanz frei wird und welche ein gleiches Gewicht Wasser um einen Grad Celsius erwärmt, bezeichnet. Man erhält die Zahlen für dieselbe, wenn man das Gewicht des erwärmten Wassers durch das Gewicht der verbrannten Substanz di-

vidirt und den Quotienten mit der Zahl der Temperaturgrade, um welche das Wasser erwärmt worden ist, multiplicirt.

Auf der folgenden Tabelle gibt die Spalte A den brennbaren Stoff an, B das Product der Verbrennung, C die Zahl der W. E., welche beim Verbrennen eines Gewichtstheils der brennbaren Substanz frei werden, D die Zahl der W. E., welche bei der Verbrennung der Mengen der Substanzen, welche durch die Zeichen ausgedrückt werden, sich entwickeln, E die Zahl der W. E., welche durch ein Gewichtstheil Sauerstoff bei der Verbindung mit der brennbaren Substanz frei werden.

A	Zeichen	B	C	D	E
Wasserstoff	H	H ₂ Θ	{ 33553 34666	{ 33553 34666	{ 4194 4333
Kohlenstoff	Θ	ΘΘ	2473	29676	1855
(Holzkohle)	Θ	ΘΘ ₂	8080	96960	3030
(Diamant)	Θ	ΘΘ ₂	7770	93240	2914
Kohlenoxyd	ΘΘ	ΘΘ ₂	2403	67284	4330
Schwefel, rhombischer	S	SΘ ₂	2221	71072	2221
Schwefel, monoklinometrischer	S	SΘ ₂	2260	72320	2260
Phosphor, gelber	P	P ₂ Θ ₅	5953	184543	4617
„ rother	P	P ₂ Θ ₅	5070	157170	3929
Sumpfgas	ΘH ₄	ΘΘ ₂ u. 2H ₂ Θ	13063	209008	3266
Aethylengas	Θ ₂ H ₄	2ΘΘ ₂ u. 2H ₂ Θ	11858	332024	3458
Amylen	Θ ₅ H ₁₀	5ΘΘ ₂ u. 5H ₂ Θ	11491	804370	3352
Diamylen	(Θ ₅ H ₁₀) ₂	10ΘΘ ₂ u. 10H ₂ Θ	11303	1582420	3297
Holzgeist	ΘH ₄ Θ	ΘΘ ₂ u. 2H ₂ Θ	5307	169824	3538
Weingeist	Θ ₂ H ₆ Θ	2ΘΘ ₂ u. 3H ₂ Θ	7184	330464	3442
Amylalkohol	Θ ₅ H ₁₂ Θ	5ΘΘ ₂ u. 6H ₂ Θ	8959	788392	3285
Ameisensäure	ΘH ₂ Θ ₂	ΘΘ ₂ u. H ₂ Θ	2091	96186	6012
Essigsäure	Θ ₂ H ₄ Θ ₂	2ΘΘ ₂ u. 2H ₂ Θ	3505	210300	3286
Valeriansäure	Θ ₅ H ₁₀ Θ ₂	5ΘΘ ₂ u. 5H ₂ Θ	6439	656778	3158
Palmitinsäure	Θ ₁₆ H ₃₂ Θ ₂	16ΘΘ ₂ u. 16H ₂ Θ	9316	2384896	3240
Stearinsäure	Θ ₁₈ H ₃₆ Θ ₂	18ΘΘ ₂ u. 18H ₂ Θ	9716	2759344	3317

Diese Resultate lehren, dass die Wärmemenge, welche beim Verbrennen frei wird, nicht in fester Beziehung zu der dabei verbrauchten Menge Sauerstoff steht; dann, dass ein und derselbe Körper, wenn er in verschiedenen Modificationen angewandt wird, verschiedene Wärmemengen entwickelt.

Die Wärme, welche als Verbrennungswärme bezeichnet wird, bildet das Endresultat von Temperaturveränderungen, welche durch eine Reihe von Vorgängen chemischer und physikalischer Natur bedingt sind. Die

Wärme, welche durch die chemische Verbindung entwickelt wird, erleidet z. B. eine Beeinflussung durch den gleichzeitigen Eintritt von Trennungen, dann durch Volumänderungen und endlich durch Wechsel im Aggregatzustande. So resultirt beispielsweise die Zahl für die Verbrennungswärme des Wasserstoffs aus dem Einflusse, welchen die Trennung der Atome Sauerstoff und Wasserstoff, welche in den Moleculen dieser Elemente verbunden sind, äussert; dann aus der Wärme, welche bei der Verbindung des Sauerstoffs mit Wasserstoff frei wird; endlich aus der Wärme, welche beim Uebergange der brennbaren Gase in das flüssige Product ihrer Vereinigung, in Wasser, frei wird. Bei der Verbrennung des Kohlenstoffs wird dieser feste Körper zugleich in den gasförmigen Zustand übergeführt, wodurch Wärme absorbirt wird.

Man begreift leicht, dass diese Complication die Erkenntniss bestimmter Regelmässigkeiten sehr erschweren muss, und dass es nur dann wenn die Verbrennungswärme ganz analoger Substanzen durch den Versuch bestimmt worden ist, möglich erscheint, aus der Zusammensetzung einer Substanz ihre Verbrennungswärme zu berechnen. Bekannt ist z. B. die Verbrennungswärme der Palmitinsäure und diejenige der Stearinsäure; es entwickelt jeder Gewichtstheil Sauerstoff beim Verbrennen dieser Säuren 3240 bis 3317 W. E. Man wird annehmen dürfen, dass Körper, welche in ihren Eigenschaften und ihrer Zusammensetzung den genannten Säuren nahe stehen, je nach ihrer Moleculargrösse etwas mehr oder weniger, aber ungefähr ebenso viel Verbrennungswärme als jene für jeden Gewichtstheil Sauerstoff, welchen sie bei der Verbrennung consumiren, entwickeln werden. Dass hierbei jedoch Unsicherheit herrscht, lehrt das unerklärte abweichende Verhalten der Ameisensäure bei der Verbrennung und zeigen auch die folgenden Betrachtungen. Die Summe der Verbrennungswärme des Kohlenstoffs zu Kohlenoxyd und dieses Gases zu Kohlensäure ($29676 + 67284 = 96960$) ist der Verbrennungswärme des Kohlenstoffs direct zu Kohlensäure gleich. Aehnliche Uebereinstimmung findet sich bei der beobachteten Verbrennungswärme des Aethylens (332024) und der aus der Verbrennungswärme seiner Bestandtheile berechneten ($2 \times 96960 + 4 \times 34666 = 332584$). Der Uebergang des festen Kohlenstoffs in die gasförmige Kohlensäure reducirt ohne Zweifel die Verbrennungswärme desselben und es müsste sich daher die aus der Verbrennungswärme der Bestandtheile berechnete Grösse für die Verbrennungswärme des Aethylengases kleiner ergeben, als sie der directe Versuch ergeben hat. Beim Verbrennen des Aethylens tritt aber eine Trennung der Bestandtheile ein, es trennen sich die beiden Atome Kohlenstoff sowohl von einander als auch vom Wasserstoff; diese Trennung scheint ebenfalls eine Temperaturerniedrigung zu veranlassen, so dass in Folge davon die beobachtete und berechnete Verbrennungswärme für Aethylen nahe übereinstimmen.

Die Annahme, dass mit der Trennung von Verbindungen Wärme-

absorption verknüpft sei, scheint durch die beobachtete Verbrennungswärme verschiedener Glieder der homologen Reihe des Aethylens bestätigt zu werden.

Es geben für 1 Gewichtstheil des Atomencomplexes C_2H_4 an Verbrennungswärme.

Aethylen	C_2H_4	11858 W. E.
Amylen	C_5H_{10}	11491 „ „
Diamylen	$(\text{C}_5\text{H}_{10})_2$	11303 „ „

Je complicirter diese Verbindungen sind, um so geringer ist die Wärmemenge, welche für denselben Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff beim Verbrennen gebildet wird; wonach Wärmeconsum mit der Trennung von Verbindungen verbunden zu sein scheint.

Ein umgekehrtes Resultat hat sich aber bei der Verbrennung von Kohle im Stickoxydulgase ergeben. Beim Verbrennen von 1 Gewichtstheil Kohle in diesem Gase werden nämlich 11158 W. E. frei, also erheblich mehr als beim Verbrennen im Sauerstoff (8080); hiernach ist anzunehmen, dass die Trennung des Stickstoffs vom Sauerstoff Wärme entbunden habe. Die Differenz der Verbrennungswärme des Kohlenstoffs im Sauerstoff und im Stickoxydul ist aber noch grösser anzunehmen als die erhaltenen Zahlen ausdrücken, indem zwei Volum Sauerstoff bei der Verbrennung von Kohlenstoff zwei Volum Kohlensäure bilden, wohingegen zur Erzeugung einer gleichen Menge Kohlensäure vier Volume Stickoxydulgas erforderlich sind, welche nach der Verbrennung der Kohle, neben den zwei Volumen Kohlensäure, vier Volume Stickstoff liefern; es tritt hierbei also Expansion und damit Wärmeabsorption ein.

Isomere Substanzen von gleichen Aggregatzuständen, aber verschiedenem chemischen Character, entwickeln oft bei der Verbrennung wesentlich verschiedene Wärmemengen. 1 Gewichtstheil Essigsäure, $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$, gibt 3505 W. E., während eine gleiche Menge des isomeren Ameisensauren Methyls 4197 W. E. gibt; 1 Gewichtstheil Buttersäure, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$, liefert 5647 W. E., während der isomere Essigäther 6293 W. E. liefert.

Ein Einfluss der Constitution der Verbindung auf ihre Verbrennungswärme, welcher sich hieraus ergibt, wird weiter dadurch bestätigt, dass der Einfluss des Gehalts einer Verbindung an Sauerstoff, welcher die Verbrennungswärme allgemein erniedrigt, keine constante Grösse erkennen lässt.

Die folgenden Zusammenstellungen lassen die Unregelmässigkeiten des Einflusses eines Gehalts an Sauerstoff erkennen.

Verbindungen		Verbrennungswärme
Essigsäure	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	210300 W. E.
Aethylen	C_2H_4	332024 „ „
Differenz	$+\text{O}_2$	-121724 „ „

Verbindungen		Verbrennungswärme	
Weingeist	$\Theta_2\text{H}_6\Theta$	330464	W. E.
{ Aethylen	$\Theta_2\text{H}_4$	332024	}
{ Wasserstoff	H_2	69332	
Differenz	$+\quad\Theta$	$- 70892$	„ „
{ Essigsäure	$\Theta_2\text{H}_4\Theta_2$	210300	}
{ Wasserstoff	H_2	69332	
Weingeist	$\Theta_2\text{H}_6\Theta$	330464	„ „
Differenz	$+\quad\Theta$	$- 50832$	„ „
{ Valeriansäure	$\Theta_5\text{H}_{10}\Theta_2$	656778	}
{ Wasserstoff	H_2	69332	
Amylalkohol	$\Theta_5\text{H}_{12}\Theta$	788392	„ „
Differenz	$+\quad\Theta$	$- 62282$	„ „

Durch ein Atom Sauerstoff wird in diesen Verbindungen hiernach die Verbrennungswärme um 50832 bis 70892 W. E. erniedrigt.

Wenn man annimmt, der Sauerstoff sei in gewissen Verbindungen mit Wasserstoff zu Wasser verbunden enthalten, so lässt sich der Einfluss dieses hypothetischen Wassers wie die folgenden Beispiele zeigen berechnen.

Verbindungen		Verbrennungswärme	
Weingeist	$\Theta_2\text{H}_6\Theta$	330464	W. E.
Aethylen	$\Theta_2\text{H}_4$	332024	„ „
Differenz	$+\quad\text{H}_2\Theta$	$- 1560$	„ „
Amylalkohol	$\Theta_5\text{H}_{12}\Theta$	788392	„ „
Amylen	$\Theta_5\text{H}_{10}$	804370	„ „
Differenz	$+\quad\text{H}_2\Theta$	$- 15978$	„ „
Ameisensäure	$\Theta\text{H}_2\Theta_2$	96186	„ „
Kohlenoxyd	$\Theta\quad\Theta$	67284	„ „
Differenz	$+\quad\text{H}_2\Theta$	$+ 28902$	„ „

Hiernach schwankt der Einfluss von einem Molecul Wasser, welches in der Verbindung angenommen werden kann, zwischen $- 15978$ und $+ 28902$ W. E.

Die folgende Tabelle zeigt, dass der Einfluss von einem Molecul Kohlensäure, welches man in den Säuren annehmen kann, ebenfalls ein sehr schwankender ist.

Verbindungen		Verbrennungswärme	
Ameisensäure	$\Theta\text{H}_2\Theta_2$	96186	W. E.
Wasserstoff	H_2	69332	„ „
Differenz	$+\quad\Theta\quad\Theta_2$	$+ 26854$	„ „

Verbindungen		Verbrennungswärme	
Essigsäure	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	210300	W. E.
Sumpfgas	C H_4	209008	" "
Differenz	$+ \text{C} \quad \text{O}_2$	$+ 1292$	" "

Ueber die chemische Affinität.

Man schreibt die Fähigkeit der Elemente, sich unter einander zu neuen Körpern verbinden zu können, einer eigenthümlichen, denselben innewohnenden Kraft zu, welche man chemische Affinität nennt.

Bei der Wirkung der chemischen Affinität treten constante Mengen der verschiedenen Elemente in Thätigkeit. Diese Mengen sind nicht für alle Elemente gleich gross. Bei vielen Elementen findet sich, dass ein und dieselbe Menge von ihnen die chemische Affinität in mehreren Stufen wirken lassen kann.

Die Aeusserung der chemischen Affinität und ihre Wirkung in verschiedenen Proportionen werden vielfach beeinflusst. Eine Erörterung der verschiedenen Verhältnisse, welche einen geringeren oder grösseren Einfluss auf die Aeusserungen der chemischen Affinität zeigen, soll im Folgenden versucht werden.

Die chemische Affinität wirkt nicht auf grössere Entfernungen und es muss daher eine unmittelbare Berührung der Körper, welche auf einander einwirken können, stattfinden, wenn sich eine Einwirkung äussern soll.

Aus diesem Grunde wirken die Substanzen im Allgemeinen im flüssigen Zustande energischer aufeinander als in starrer Form. In sehr vielen Fällen wirken die Auflösungsmittel nur bei einer chemischen Umsetzung, indem sie die gegenseitige Berührung der kleinsten Theilchen der Körper, welche auf einander einwirken sollen, vermitteln und hierdurch die chemische Thätigkeit verstärken oder auch überhaupt erst möglich machen.

Eine feine Zertheilung hat sehr oft denselben Erfolg wie eine Auflösung, indem hierdurch der Einwirkung anderer Substanzen Raum geboten wird. Dieses zeigt sich z. B. beim Eisen. In groben Stücken erleidet dasselbe an der Luft nur sehr langsam Oxydation, während es sich im fein vertheilten Zustande an derselben in Folge der kräftigen Oxydation, welche unter diesen Verhältnissen eintritt, entzündet.

Zwar sind keine Mittel bekannt, durch welche die Stärke der chemischen Affinität gemessen werden könnte, doch lässt sich die relative Stärke derselben schätzen und es ergibt sich, dass sie zwischen den verschiedenen Elementen nicht gleich gross ist. Weiter stellt sich heraus, dass ihre Stärke nicht immer und unter allen Umständen eine constante Grösse ist. Weder hat ein Element zu allen anderen die stärkste,

ein zweites Element die zweitstärkste Affinität zu den übrigen Elementen und so fort jedes Element eine bestimmte Stelle in einer chemischen Reihe, noch ist die Stärke der Affinität zwischen zwei bestimmten Körpern immer dieselbe, sondern sie ist eine sehr veränderliche, je nach den äusseren Verhältnissen wechselnde Grösse. Ein Körper, welcher unter gewissen Umständen zu einem anderen eine grössere Affinität zeigt als zu einem dritten, kann unter veränderten Verhältnissen zu dem letzteren eine grössere Affinität äussern.

Im Allgemeinen besitzen die Elemente, welche in ihren Eigenschaften weit von einander abstehen, die grösste Neigung sich zu verbinden.

Das Verhalten einer Verbindung gegen den electrischen Strom lässt oft erkennen, welche Stellung ihre Bestandtheile im Grossen und Ganzen in Beziehung auf die Stärke der chemischen Affinität einnehmen. Die zusammengesetzten flüssigen Körper erleiden, wenn sie die Electricität leiten, eine Zersetzung durch den electrischen Strom. Bei dieser Zersetzung, der Electrolyse, treten die ausgeschiedenen Bestandtheile an getrennten Stellen auf, so dass auch Gase getrennt aufgefangen werden können. Die Zerlegung findet immer in zwei Bestandtheile statt, von denen der eine am positiven Pole der electrischen Kette und der andere am negativen Pole derselben abgeschieden wird.

Diejenigen Elemente, welche am negativen Pole abgeschieden werden nennt man positive und diejenigen, welche am positiven Pole abgeschieden werden, negative Elemente.

Wird Wasser, nachdem es durch Zusatz von etwas Schwefelsäure leitender gemacht worden ist, dem electrischen Strome ausgesetzt, so scheidet sich am positiven Pole Sauerstoff aus, derselbe wird als der negative Bestandtheil des Wassers bezeichnet; am negativen Pole scheidet sich Wasserstoff aus, welcher als der positive Bestandtheil des Wassers angesehen wird. Zersetzt man Salzsäure durch den electrischen Strom, so erscheint Chlor am negativen Pole, ebendasselbst erscheinen Jod und Brom bei der Zersetzung von Jodwasserstoff und Bromwasserstoff, während Wasserstoff am negativen Pole abgeschieden wird. Geschmolzene oder in Lösung befindliche Metallsalze geben am negativen Pole das Metall, am positiven Pole Chlor, Sauerstoff etc. Chlorammonium liefert am positiven Pole Chlor, am negativen Ammoniak und Wasserstoff, oder wenn der Pol aus Quecksilber besteht, Ammoniumamalgam. Schwefelsaure Salze zerfallen in Metall, welches am negativen Pole und in den Rest, welcher am positiven Pole erscheint, und wenn dieser aus Zink, Kupfer oder Silber besteht, die Metalle auflöst und schwefelsaures Salz bildet.¹⁾

1) Es möge hier erwähnt werden, dass ein electrischer Strom von derselben

Die aus zwei oder mehreren Elementen bestehenden Körper zerfallen ganz allgemein, wenn sie überhaupt Zersetzung erleiden, in einen Bestandtheil, welcher basischer oder metallischer Natur ist und in einen Bestandtheil, welcher entgegengesetzte chemische Eigenschaften besitzt. Die ersteren scheiden sich am negativen Pole aus, sie werden positive Körper genannt, die letzteren erscheinen umgekehrt am positiven Pole und werden als negative Körper bezeichnet.

Durch die Ausdrücke basisch oder sauer werden nur relative Verhältnisse bezeichnet, dasselbe gilt für die Bezeichnungen positiv und negativ. Werden die Verbindungen des Schwefels mit den Metallen oder mit Wasserstoff der Electrolyse unterworfen, so erscheint Schwefel als negativer Bestandtheil, wird aber eine Chlor- oder Bromverbindung desselben durch den electrischen Strom zersetzt, so tritt Schwefel als positiver Bestandtheil dieser Verbindungen auf. Es bilden Chlor, Schwefel und Kalium eine electrische Reihe, Chlor ist negativ im Verhältniss zum Schwefel und Kalium, Schwefel ist positiv im Vergleich mit Chlor und negativ im Vergleich mit Kalium; letzteres ist also positiv im Vergleich mit den beiden anderen Elementen. Je weiter zwei Elemente in der electrischen Reihe von einander entfernt sind, um so grösser ist im Allgemeinen ihr Bestreben sich zu verbinden. Hierbei ist nun aber zu beachten, dass es nicht möglich gewesen ist, alle Elemente in einer bestimmten electrischen Reihe zu ordnen und dann, dass oft auch Elemente, welche sich sehr nahe stehen, grosse Neigung haben sich zu verbinden und sehr stabile Verbindungen bilden; so verbinden sich mehrere Atome Kohlenstoff mit sehr grosser Kraft, Sauerstoff bildet mit Schwefel, welche ihm sehr nahe steht, mehrere Verbindungen, welche stabiler sind als diejenigen mit Silber oder Platin, obgleich diese Metalle electropositiv dem Schwefel gegenüber auftreten.

Die Elemente von einer mittleren Stellung in der electrischen Reihe sind vorzüglich geneigt, sich sowohl mit positiven Elementen oder zusammengesetzten Radicalen, als auch mit negativen Substanzen zu verbinden, wobei im ersten Falle ihr positiver und im letzteren ihr negativer Character gesteigert wird. Kohlenstoff, Schwefel, Selen, Tellur, Stickstoff, Phosphor, Arsen, Antimon und viele Metalle besitzen die Fähigkeit sich sowohl mit positiven als auch mit negativen Körpern vereinigen zu können. Kohlenstoff verbindet sich mit einem

Stärke und innerhalb gleicher Zeitdauer äquivalente Mengen der verschiedenen Verbindungen zerlegt. Ein Strom, welcher ein Gewichtstheil Wasserstoff in einer gegebenen Zeit aus verdünnter Säure abscheidet, scheidet in derselben Zeit 108 Gewichtstheile Silber aus Silberlösung, 200 Gewichtstheile Quecksilber aus gelösten Quecksilberoxydulsalzen und 100 Gewichtstheile dieses Metalles aus Quecksilberoxydlösungen ab. (Electrolytisches Gesetz von Faraday).

Atom Sauerstoff zu Kohlenoxyd, einem Körper von wenig ausgeprägtem chemischen Character und mit mehr Sauerstoff zu Kohlensäure. Ist eine Affinität des Kohlenstoffs durch Wasserstoff und sind die drei anderen durch Sauerstoff und Wasserrest gesättigt, so ist das Product noch eine Säure, die Ameisensäure; sind alle Affinitäten des Kohlenstoffs durch Wasserstoff gesättigt, so ist die Verbindung ein indifferenten Körper, das Sumpfgas, welches im Allgemeinen sehr grosse Aehnlichkeit mit Wasserstoff zeigt, doch etwas mehr basischer Natur ist. Ein Rest des Sumpfgases, d. i. Methyl, stellt mit einem Wasserrest verbunden einen neutralen Körper dar, dessen Eigenschaften jedoch mehr an das Verhalten der Basen, als an dasjenige der Säuren erinnern.

Aehnliche Verhältnisse zeigen Schwefel, Selen und Tellur, sie bilden mit wenig Sauerstoff schwache, mit mehr Sauerstoff starke Säuren. Ist bei diesen Elementen eine Affinität durch Alkoholradical und sind die übrigen fünf Affinitäten durch Sauerstoff gesättigt, so ist das Product noch eine Säure, wie z. B. Sulfäthylsäure $\text{C}_2\text{H}_5\text{-SO}_2\text{-OH}$. Werden zwei Affinitäten der genannten Elemente durch Alkoholradical gesättigt, so entstehen Körper, welche sich mit Haloidäthern oder mit Haloiden zu salzartigen Verbindungen oder auch mit einem Alkoholradical und einem Wasserrest zu basischen Verbindungen vereinigen können. Ganz Analoges findet sich beim Stickstoff, derselbe bildet mit wenig Sauerstoff indifferente Körper, mit mehr Sauerstoff Säuren, also Körper, welche den weniger positiven Wasserstoff mit grosser Neigung gegen die positiveren Metalle austauschen. Sind aber drei Affinitäten des Stickstoffs an Wasserstoff oder positive Radicale gebunden, so beobachten wir die Entstehung einer neutralen Substanz, welche ausgeprägte Neigung hat noch eine Affinität gegen einen positiven Körper zu äussern. Sie wird dadurch zu einer Substanz, in welcher der Stickstoff die fünfte Affinität gegen die negativsten Elemente, z. B. Chlor, wirken lässt und welche, wenn durch die fünfte Affinität ein Wasserrest gebunden ist, eine sehr starke Base bildet. Auch Phosphor, Arsen und Antimon bilden mit Sauerstoff Säuren, mit Wasserstoff und insbesondere mit Alkoholradicalen starke Basen. Während Stickstoff eine Base bildet, wenn vier Affinitäten positiv besetzt sind, so bildet Phosphor schon eine solche, wenn nur drei Affinitäten desselben mit positiven Körpern verbunden sind. Triäthylamin, $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, ist eine indifferente Substanz im Vergleiche mit Triäthylphosphin, $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$; letzteres entzündet sich an der Luft, und verbindet sich mit zwei Atomen Chlor oder einem Atom Sauerstoff, wohingegen ersteres sich an der Luft nicht entzündet und erst dann stark basische Eigenschaften zeigt, wenn noch eine Affinität des Stickstoffs durch einen positiven Körper gesättigt worden ist.

In einem ähnlichen Verhältnisse, wie Stickstoff zum Phosphor, befindet sich Schwefel zum Tellur. Schwefel bildet mit drei monovalenten Alkoholradicalen und einem Atom Jod eine salzartige Verbindung,

wohingegen Tellur mit zwei Alkoholradicalen und zwei Atomen Haloid solche Verbindungen gibt.

Die Fähigkeit der Atome verschiedener Elemente, ihre Affinität in mehreren Proportionen äussern zu können, scheint zum Theil durch den Gegensatz, welchen wir als positiv und negativ, als basisch oder sauer bezeichnen, bedingt zu sein. Stickstoff bildet mit einigen negativen Elementen sehr leicht zersetzbare Körper, so mit Jod den explosiven Jodstickstoff, ohne jedoch hierbei alle Affinitäten zur Geltung zu bringen. Mit Sauerstoff bildet Stickstoff Verbindungen in welchen derselbe vielleicht fünfwerthig ist, dieselben erleiden aber leicht Zersetzung. Ein anderes Verhalten lässt Phosphor beobachten, er bildet mit Sauerstoff stabile Verbindungen und ebenfalls mit Chlor, Brom und Jod. Diese letzteren Verbindungen sind zum Theil reicher an den negativen Elementen als die entsprechenden Verbindungen des Stickstoffs. Doch zerfallen die höheren Verbindungen, welche hierher gehören, zum Theil bei nicht sehr hoher Temperatur, so zerfällt Phosphorchlorid in Phosphorchlorür und Chlor.

Gegen positive Elemente zeigen Stickstoff und Phosphor ein umgekehrtes Verhalten. Im Ammoniumamalgam äussert Stickstoff fünf Affinitäten gegen positive Elemente, die Verbindung ist jedoch sehr wenig beständig. Phosphor scheint keine fünf Affinitäten gegen positive Elemente äussern zu können.

Sind vier Affinitäten des Stickstoff positiv besetzt, so hat die Verbindung starke Neigung eine Affinität gegen negative Elemente zu äussern und bildet dann verhältnissmässig stabile Producte. Phosphor äussert schon, sobald drei Affinitäten positiv besetzt sind, zwei Affinitäten mit grosser Kraft gegen negative Elemente, auch hier sind die resultirenden Verbindungen verhältnissmässig stabil.

Wie sehr der Character eines Körpers durch die Substanz, mit welcher er in Verbindung tritt, gesteigert werden kann, zeigt auch das Zink. Der positive Character desselben wird, wenn dasselbe mit Kohlenwasserstoff vereinigt ist, so stark, dass die Verbindung sich an der Luft entzündet. Zinkäthyl ist eine solche Verbindung; sie besitzt keine freien Affinitäten und verbindet sich daher an der Luft nicht als Ganzes mit Sauerstoff, sondern es findet zunächst eine Trennung des Zinks vom Aethyl statt, dann erst bilden sich Zinkalkoholat oder dessen Oxydationsproducte. Triäthylphosphin und Kakodyl sind an der Luft ebenfalls selbst entzündlich, sie besitzen aber freie Affinitäten und verbinden sich daher als Ganzes mit Sauerstoff zu Oxyden.

Die merkwürdige Umwandlung der Blausäure in Methylamin zeigt, wie aus einem Körper, welcher mit Salzsäure zu vergleichen ist, durch den Zutritt von fünf Atomen Wasserstoff eine Substanz entstehen kann, welche dem Kalium an die Seite zu stellen ist. Ob diese Umwandlung eines so negativen Körpers in einen stark positiven nur dem Zutritt von Wasserstoff zuzuschreiben ist,

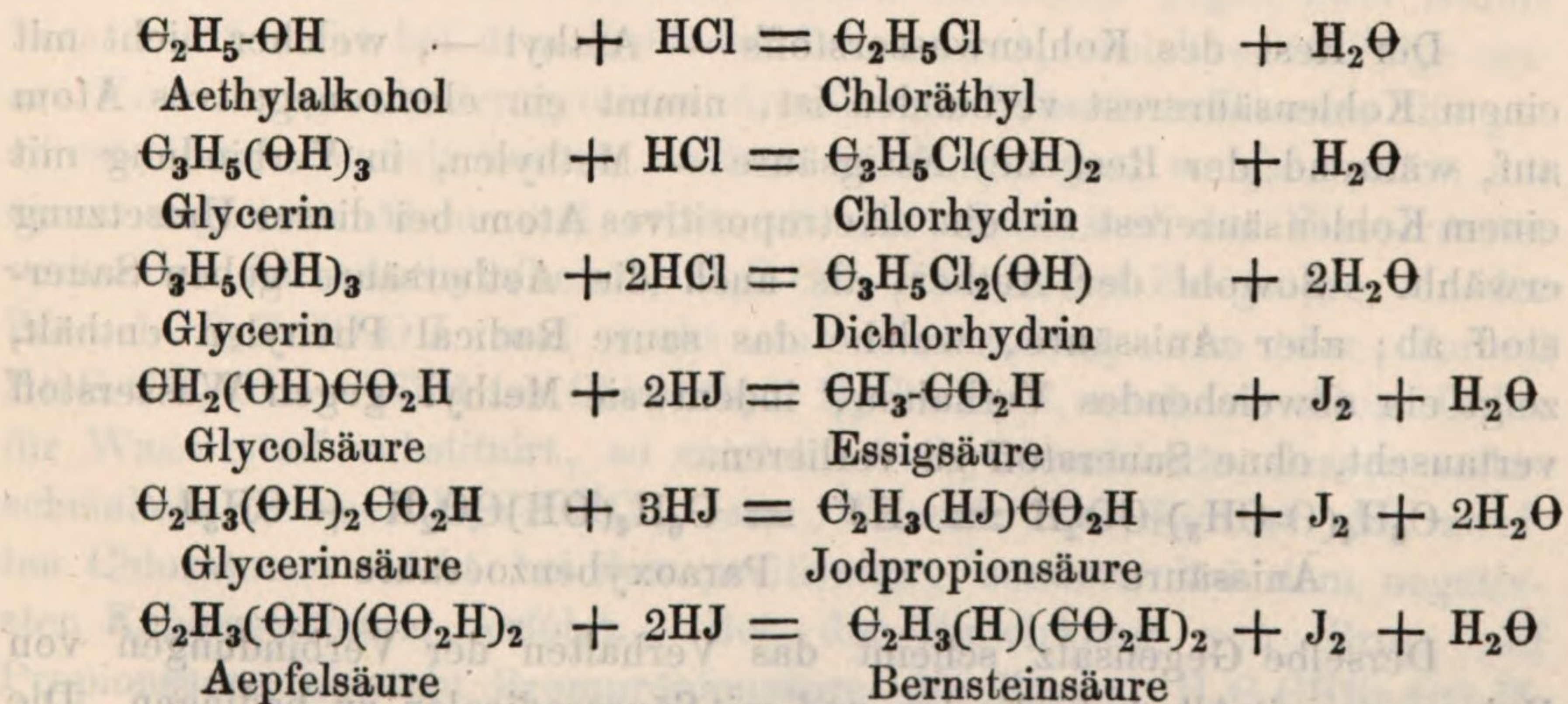
oder ob hierbei auch der Wechsel in der Valenz des Stickstoffs und Kohlenstoffs den Wechsel der chemischen Eigenschaften mitbedingt, würde als eine noch nicht zu beantwortende Frage zu erachten sein. Für die letztere Auffassung spricht der Umstand, dass ungesättigte Kohlenwasserstoffe gegen gewisse Metalle sich wie schwache Säuren verhalten z. B. Allylen, welches leicht ein Atom Wasserstoff gegen Silber austauscht. Tritt mehr Wasserstoff zum Allylen, so verschwindet diese Fähigkeit, und der negative Character der Verbindung geht verloren.

Ein unverkennbarer Einfluss der Natur des substituierenden Elementes auf die Eigenschaften des Productes zeigt sich in den folgenden Fällen.

Wird in einen basischen Körper durch Substitution Chlor eingeführt, so wird hierdurch der basische Character desselben reducirt bis endlich gänzlich aufgehoben. Dieses zeigt sich besonders deutlich beim Anilin. Dasselbe ist eine starke Base, welche Zink-, Eisen- und Thonerdesalze zersetzt. Chloranilin ist noch eine entschiedene Base, aber dasselbe zersetzt die genannten Salze nicht mehr. Beim Dichloranilin sind die basischen Eigenschaften sehr schwach und endlich beim Trichloranilin sind sie vollständig verschwunden.

Umgekehrt wird durch den Eintritt von Chlor für Wasserstoff in eine Säure deren saurer Character verstärkt, Chloressigsäure z. B. ist eine stärkere Säure und bildet viel leichter gemischte Aether als Essigsäure.

Das schon früher besprochene verschiedene Verhalten der Alkohole und der Alkoholsäuren bei der Behandlung mit Chlor- oder Jodwasserstoffsäure scheint ebenfalls durch den Gegensatz des Positiven und Negativen bedingt zu sein. Das Verhalten derselben ist verschieden, je nach der mehr oder weniger sauren Natur der Alkoholsäure, oder je nach der Natur der entstehenden Producte, wie die folgenden Gleichungen zeigen.

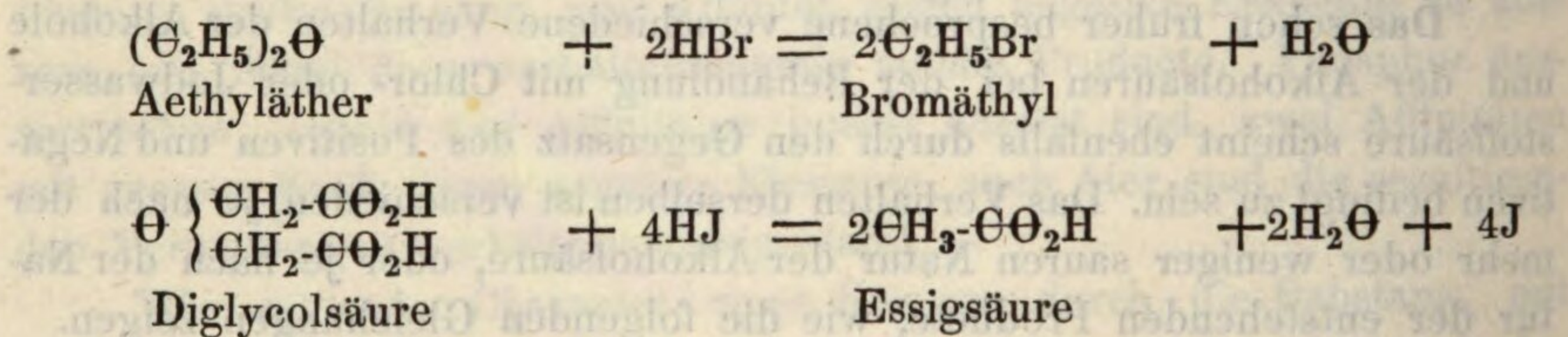


Der Wasserrest der Säuren wird nicht durch Jod- oder Chlorwasserstoff entfernt. Die Ursache ist hier offenbar in dem sauren Cha-

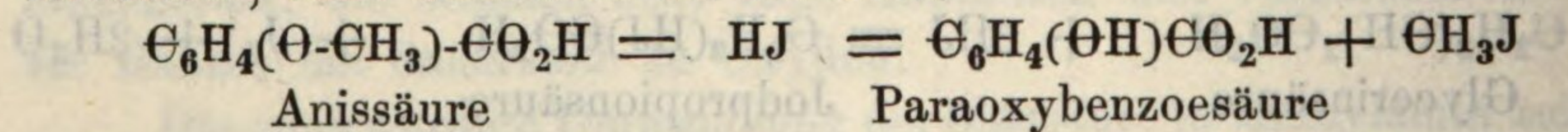
racter des mit dem Wasserrest verbundenen Radicals zu suchen, auch ist wahrscheinlich, dass der letzte Wasserrest des Dichlorhydrins aus ähnlicher Ursache durch Salzsäure nicht entfernt wird. Dieser Wasserrest ist verbunden mit einer Gruppe, welche zwei Atome Chlor enthält und deren Natur hierdurch wesentlich verändert ist. Die einalkoholische, einbasische Glycolsäure nimmt bei der Behandlung mit Jodwasserstoff den positiven Bestandtheil desselben, den Wasserstoff auf. Ein anderes Verhalten zeigt die zweialkoholische, einbasische Glycerinsäure, sie nimmt unter denselben Verhältnissen ein Atom Wasserstoff und ein Atom Jod auf, ihr Verhalten entspricht noch zum Theil demjenigen der Alkohole, indem diese ebenfalls Jod für den Wasserrest eintauschen. Dagegen zeigt die einalkoholische und zweibasische Aepfelsäure wiederum grössere Neigung für den positiven Bestandtheil der Jodwasserstoffsäure. Derselbe Fall findet sich bei der zweialkoholischen, zweibasischen Weinsäure, sie nimmt bei der Behandlung mit Jodwasserstoff zwei Atome Wasserstoff auf, indem sie in Bernsteinsäure übergeht.

Das Verhalten der Sauerstoffäther und der Verbindungen, welche als Combinationen von Sauerstoffäthern mit Säuren bezeichnet worden sind, zeigt dieselben Verhältnisse.

Wird Aethyläther mit Bromwasserstoffsäure behandelt, so entstehen Bromäthyl und Wasser, während bei der Behandlung von Diglycolsäure mit Jodwasserstoffsäure Essigsäure und Wasser unter Ausscheidung von Jod entstehen.



Der Rest des Kohlenwasserstoffs — Aethyl —, welcher nicht mit einem Kohlensäurerest verbunden ist, nimmt ein electronegatives Atom auf, während der Rest der Essigsäure — Methylen, in Verbindung mit einem Kohlensäurerest — ein electropositives Atom bei dieser Umsetzung erwählt. Sowohl der Aether, als auch die Aethersäure geben Sauerstoff ab; aber Anissäure, welche das saure Radical Phenylen enthält, zeigt ein abweichendes Verhalten, indem sie Methyl gegen Wasserstoff vertauscht, ohne Sauerstoff zu verlieren.



Derselbe Gegensatz scheint das Verhalten der Verbindungen von Halogenen mit Alkoholradicalen und mit Säureradicalen zu bedingen. Die Verbindung eines positiven Radicals mit Chlor, z. B. Chloräthyl, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$, vertauscht nur schwierig das Chlor gegen einen Wasserrest, wohingegen

die Verbindung eines negativen Radicals mit Chlor, z. B. Chloracetyl, $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}-\text{Cl}$, sich mit Wasser leicht umsetzt. Im Chlorid der Chlorpropionsäure, $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}-\text{OCl}$, sind die beiden Chloratome verschieden stark gebunden, ein Atom ist an Kohlenstoff, welcher zwei Affinitäten gegen Sauerstoff äussert, gebunden und ist leicht gegen Wasserrest auszutauschen; das andere Atom ist an einen Kohlenwasserstoff gebunden und daher schwer gegen Wasserrest zu vertauschen, aber doch leichter, als wenn der Kohlenwasserstoff nicht mit einem Kohlensäurerest verbunden wäre. Salicylsäure zerfällt beim Erhitzen in Phenylalkohol und in Kohlensäure, Jodsalicylsäure erleidet die analoge Zersetzung viel leichter; mit der Zunahme des Gehalts am negativen Jod und der Abnahme des Gehalts am positiven Wasserstoff verliert die Salicylsäure an Stabilität, so dass die Trijodsalicylsäure schon bei gelindem Erhitzen in Trijodphenylalkohol und Kohlensäure zerfällt. Essigsäure zerfällt nur schwierig in Kohlensäure und Sumpfgas, Trichloressigsäure erleidet sehr leicht die analoge Zersetzung in Kohlensäure und Chloroform.

Diesen verschiedenen Thatsachen, welche zu der Erkenntniss führen, dass bei der Aeusserung der chemischen Affinität sich ein gewisser Gegensatz geltend macht, könnten eine grosse Anzahl anderer, welche dasselbe darthun, hinzugefügt werden, aber andere Thatsachen scheinen diesen Beziehungen direct zu widersprechen. So bilden die entschieden electronegativen Elemente Chlor, Brom oder Jod mit Sauerstoff eine Reihe von Säuren, welche zum Theil sehr stabiler Natur sind. Andere Beispiele dieser Art sind schon früher erwähnt worden, auch wurde schon früher mitgetheilt, dass Chlor- und Brombenzoesäure das Haloid mit sehr grosser Kraft festhalten und also ein sehr abweichendes Verhalten von der Chloressigsäure und Jodsalicylsäure zeigen.

Zu den Abweichungen dürften auch wohl noch die folgenden Beobachtungen gehören. Wenn sich ein Alkohol in eine Säure verwandelt, so findet der Austausch von einem Atom Sauerstoff gegen zwei Atome Wasserstoff nicht bei dem Kohlenstoffatom statt, welches in Folge seiner Verbindung mit der grössten Anzahl von Wasserstoffatomen die positivste Beschaffenheit besitzt, sondern bei demjenigen, welches schon mit einem negativen Atom und zwar mit dem Sauerstoff des Wasserrestes verbunden ist. Aethylalkohol, $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{OH}$, liefert Essigsäure von der Formel $\text{H}_3\text{C}-\text{CO}-\text{OH}$ und nicht eine Verbindung von der Formel $\text{HO}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{OH}$. Wird im Chloräthyl, $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2\text{Cl}$, noch ein Atom Chlor für Wasserstoff substituirt, so entsteht Aethyldenchlorür, dessen wahrscheinliche Formel $\text{H}_3\text{C}-\text{CHCl}_2$ ist. Wonach der Eintritt des zweiten Chloratoms nicht bei dem positivsten, sondern bei dem negativsten Kohlenstoffatom erfolgt. Bei der Einwirkung von Brom auf Propionsäure entsteht Brompropionsäure der Formel, $\text{H}_3\text{C}-\text{CHBr}-\text{CO}_2\text{H}$, und nicht der Formel $\text{BrH}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$. Die Brompropionsäure der letzteren Formel würde bei der Behandlung mit Silberoxyd und Wasser

Aethylenmilchsäure liefern, Propionsäure liefert aber durch Brompropionsäure Aethylidenmilchsäure. Hieraus ergibt sich, dass Brom bei der Einwirkung auf Propionsäure Wasserstoff nicht in der positivsten Gruppe der Verbindung substituirt. Aethylenmilchsäure verwandelt sich beim Erhitzen, durch das Anhydrid hindurchgehend in Aethylidenmilchsäure, wonach die Verbindung als die stabilste erscheint, in welcher die negativen Gruppen am nächsten verbunden sind. — Toluol besteht aus den Radicalen Phenyl und Methyl. Letzteres ist basisch im Vergleich mit dem Ersteren, wonach man erwarten sollte, dass bei der Einwirkung von Brom oder Salpetersäure auf Toluol Substitution von Brom oder NO_2 im Rest CH_3 erfolgen würde. Die Substitution tritt jedoch im Phenyl ein, wie das Entstehen des Xylols, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$, aus Bromtoluol und Jodmethyl und das Entstehen des Toluidins, $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_4)\text{-NH}_2$, aus Nitrotoluol zeigt.

Dafür, dass ein bestimmter Zusammenhang des electrischen Verhaltens und Zustandes der Körper zu den Aeusserungen der chemischen Affinität aber bestehe, scheinen auch noch die folgenden Thatsachen zu sprechen.

Mehrere Metalle zeigen in concentrirter Salpetersäure eine veränderte Natur; sie werden weniger oxydirbar, indem sie in einen passiven Zustand übergehen. Zum Theil ist dieses eine galvanische Wirkung, die Metalle werden electronegativer; zum Theil beruht es aber darauf, dass die Producte der Einwirkung der Salpetersäure auf die Metalle unlöslich in der concentrirten Säure sind und somit in dünnster Schicht die unterliegende Masse des Metalles von der Säure trennen und die Einwirkung aufheben.

Zu den Fällen von unzweifelhaft electrischer Natur scheint das Verhalten des Zinns zur Salpetersäure zu gehören. Zinn wirkt nicht auf Salpetersäure von 1,5 specifischem Gewicht ein, selbst nicht auf kochende. Eine Säure von 1,47 spec. Gewicht oxydirt das Zinn jedoch sehr heftig. Ist die Säure aber in einem Platingefäss enthalten und bringt man das Zinn so hinein, dass es schon vorher Platin berührt, so wird es passiv und bleibt auch nach der Trennung vom Platin so. Electrischer Einfluss zeigt sich auch, wenn Zink in verdünnter Salpetersäure gegen Cadmium stark positiv und umgekehrt Cadmium positiv gegen Zink in concentrirter Säure ist. Aehnliches zeigen Eisen und Antimon, indem ersteres dem letzteren gegenüber in verdünnter Salpetersäure bleibend positiv, in concentrirter aber negativ ist.

Ein sehr merkwürdiges Verhalten zeigt Eisen gegen concentrirte Salpetersäure. Durch Eintauchen in eine von 1,5 specifischem Gewichte wird es passiv. Bringt man das Metall in Säure von 1,35 specifischem Gewicht, so tritt eine heftige Einwirkung ein, aber nach 4- bis 6-maligem raschen Eintauchen und Herausnehmen wird es passiv und wirkt nun nicht mehr auf die Säure ein. Hierbei bleibt fraglich, ob eine

galvanische Wirkung oder der Einfluss einer unlöslichen, das Eisen schützenden Hülle den passiven Zustand desselben bedinge.

Auch die folgenden Beobachtungen betreffen zweifelhafte Fälle. Erhitzt man Eisendraht an der Luft bis zum Anlaufen, so wird derselbe passiv, aber die Passivität erstreckt sich auch auf die Theile des Drahtes, welche nicht erhitzt wurden und welche nicht angelaufen erscheinen. Wird Eisen, welches in Salpetersäure passiv geworden ist, kurze Zeit mit einem Kupfer- oder Messingdrahte berührt, so wird es langsam und stossweise activ, es wechselt der active Zustand mit dem passiven, bis endlich, je nach der Concentration der Säure oder der Temperatur, sich bleibend der eine oder der andere Zustand feststellt.

Wir haben hier Erscheinungen vor uns, bei denen es unentschieden bleibt, ob sie im einzelnen Falle durch den Einfluss des Lösungsmittels oder aber durch den eines electrischen Zustandes bedingt sind. Ohne Zweifel besitzen sowohl das Lösungsmittel als auch der electrische Zustand die Fähigkeit die Wirkung der chemischen Affinität zu modificiren.

Der Einfluss des Lösungsmittels bei chemischen Processen ist oft sehr bedeutend, es kann durch die Natur desselben die Wirkung der Affinität beschleunigt, gehemmt, aufgehoben und sogar umgekehrt werden. Die folgenden Beispiele werden dieses erkennen lassen.

Wird zu einer Auflösung von kohlensaurem Kalium in der vierfachen Menge Wasser Kalkhydrat gegeben, so findet keine Einwirkung statt, in der zehnfachen Menge oder in mehr Wasser gelöst, entzieht aber der Kalk der Pottasche die Kohlensäure, indem kohlensaurer Kalk und Kalihydrat entstehen.

Welchen Einfluss der Grad der Concentration bei chemischen Wirkungen hat, zeigt sich ebenfalls sehr entschieden beim Verhalten des Bleis zu Schwefelsäure oder zu Schwefelwasserstoff in einer Lösung, welche freie Schwefelsäure enthält. Schwache Schwefelsäure kann bis zu einem gewissen Grade der Concentration in Bleigefässen abgedampft werden, ohne dass diese hierbei erheblich zerstört würden. Es bildet sich eine dünne Schicht Bleisulphat, welche fast unlöslich in verdünnter Schwefelsäure ist und in Folge davon das metallische Blei gegen weitere Angriffe schützt. Erreicht aber die Schwefelsäure eine grössere Concentration, so löst sie das Bleisulphat auf, so dass die Bleigefässe stark angegriffen werden. Wird concentrirte Schwefelsäure, welche Bleisulphat gelöst enthält, mit Wasser vermischt, so scheidet sich das Salz aus. Aus verdünnter bleihaltiger Schwefelsäure fällt Schwefelwasserstoff Schwefelblei; dieses geschieht nicht, wenn die Schwefelsäure concentrirt ist.

Aehnlichen Einfluss des Lösungsmittels zeigt der folgende Fall.

Wasserfreies Chlorkobalt ist blau und mit dieser Farbe in wasserfreiem Alkohol löslich. Mit Wasser bildet es ein krystallisirbares Hydrat, welches roth ist und mit mehr Wasser eine rothe Lösung gibt. Wird zu einer solchen concentrirten Lösung wasserfreier Alkohol gegeben, so tritt ein Farbenwechsel ein, die Lösung wird blau. Augenscheinlich ist die Ursache die, dass das Chlorkobalthydrat zersetzt wird, indem der zugesetzte Alkohol ihm das Wasser entzieht und eine Lösung von wasserfreiem blauen Chlorkobalt bildet.

Sehr lehrreich sind auch die folgenden Beobachtungen.

Concentrirte Schwefelsäure, mit absolutem Alkohol vermischt, wirkt nicht auf neutrale kohlensaure Salze ein, da sowohl kohlensaure wie schwefelsaure Salze in Alkohol unlöslich sind. Essigsaures Kalium, ein in Alkohol lösliches Salz, wird durch alkoholische Schwefelsäure zersetzt, indem ein unlösliches Salz entsteht.

Salzsäure, in wasserfreiem Alkohol gelöst, wirkt nicht auf kohlensaures Kalium ein, dasselbe und auch Chlorkalium, welches bei einer Einwirkung entstehen würde, sind in Alkohol unlöslich. Kohlensaurer Kalk, obgleich in Alkohol unlöslich, wird durch die Lösung von Salzsäure in Alkohol zersetzt, indem das entstehende Chlorcalcium in Alkohol löslich ist.

Wenn sich von zwei Säuren und zwei Basen immer die stärkste Base mit der stärkeren Säure und umgekehrt die schwächere Base mit der schwächeren Säure verbänden, so dürfte keine Veränderung eintreten, wenn eine Lösung von schwefelsaurem Kalium mit einer solchen von essigsaurem Barium zusammengebracht wird. Es tritt aber eine solche ein, es scheidet sich das unlösliche Bariumsulphat aus und die Lösung enthält essigsaures Kalium. Die negativere Säure hat sich also mit dem wenigst positiven Metall und umgekehrt hat sich die weniger negative Säure mit dem positivsten Metall verbunden. Entgegen der Stellung der Substanzen in der electrischen Reihe hat ein Austausch stattgefunden, weil sich die beiden Körper verbunden haben, welche in dem vorhandenen Lösungsmittel eine unlösliche Verbindung bilden.

Da die Löslichkeit der Substanzen in demselben Lösungsmittel je nach der Temperatur desselben verschieden ist, so kann eine Temperaturveränderung eine Umkehr der chemischen Affinität herbeiführen, wie die folgenden Beispiele darthun.

Schwefelsaures Magnesium und Kochsalz setzen sich bei niedriger Temperatur in concentrirter wässriger Lösung in Chlormagnesium und Natriumsulphat um. Hier ist von den vier Salzen, welche in der Mischung möglich sind, Glaubersalz, das am wenigsten lösliche, es lässt sich daher durch Krystallisation aus der Lösung bei 0° gewinnen. Bei 18° krystallisirt jedoch Magnesiumsulphat, da dieses bei dieser höheren Temperatur das schwerlöslichste von den vier möglichen Salze ist.

Ähnlich wie die genannten Salze verhalten sich Chlorkalium und Natriumsalpeter. Werden dieselben zusammen in Wasser gelöst, so sind vier Salze in der Mischung möglich. Bei gewöhnlicher Temperatur ist Chlorkalium das Salz, welches von ihnen am wenigsten löslich ist, dasselbe kann daher durch Krystallisation aus der Mischung gewonnen werden. Bei höherer Temperatur wird dasselbe aber löslicher als Chlornatrium, welches Salz alsdann das am wenigsten lösliche ist, und welches sich daher beim Abdampfen der Lösung zuerst abscheidet. Da Kaliumnitrat in der Siedhitze sehr leicht in Wasser löslich ist, so lässt sich das Chlornatrium vollständig entfernen, und somit aus Natriumsalpeter und Chlorkalium leicht Kaliumsalpeter gewinnen.

Die für die Analyse von Körpern ähnlicher Eigenschaften so wichtige fractionirte Fällung beruht auf analogen Verhältnissen; wird z. B. zu einer alkoholischen Lösung mehrerer fetten Säuren die Lösung eines Salzes gegeben, welches sich mit den fetten Säuren unter Bildung von unlöslichen oder schwerlöslichen Verbindungen zersetzt, und wird von diesem Salze, beispielsweise von Magnesiumacetat, eine Menge angewandt, welche unzureichend ist um die ganze Menge der fetten Säuren in Magnesiumsalze überzuführen, so verbindet sich die Base zuerst mit der Säure, welche das am wenigsten lösliche Salz bildet. Bei neuem Zusatz von essigsaurem Magnesium entsteht dann wiederum das nun noch wenigst lösliche Salz, und so fort, bis sämtliche vorhandenen fetten Säuren, welche mit Magnesium in Essigsäure enthaltenden Alkohol unlösliche Salze bilden, gefällt sind.

Wie bei chemischen Umsetzungen das Verhalten der festen Körper zu den Lösungsmitteln grossen Einfluss ausübt, so ist die mehr oder weniger grosse Flüchtigkeit der aufeinander einwirkenden Substanzen ebenfalls von grosser Bedeutung. Dieses zeigen die folgenden Beispiele.

Wird eine Lösung von Chlorcalcium mit einer solchen von kohlensaurem Ammonium gemischt, so entsteht ein Niederschlag von kohlensaurem Kalk und die Lösung enthält Chlorammonium. Beim Kochen der Lösung mit dem Niederschlage wirken diese Salze auf einander ein, es entsteht kohlensaures Ammonium, welches sich verflüchtigt, und die Lösung enthält nach Beendigung der Umsetzung nur noch Chlorcalcium. — Bei gelinder Glühhitze zersetzt Kalium Eisenoxyduloxyd, indem Kaliumoxyd und Eisen entstehen. In der Weissglühhitze wird umgekehrt Kaliumoxyd durch metallisches Eisen zersetzt, indem sich Eisenoxyduloxyd und Kalium bilden. Die Affinität des Sauerstoffs ist gewiss grösser zum Kalium als zum Eisen, aber bei hoher Temperatur ist das Kalium flüchtig, nicht aber das Eisen, und veranlasst dieser Umstand die Zersetzung des Kaliumoxyds durch Eisen bei der Weissglühhitze.

Schwefelsäure ist zwar eine viel stärkere Säure als Kieselsäure und Borsäure, werden aber Sulphate mit diesen Säuren gegläht, so treiben dieselben die Schwefelsäure aus, indem diese flüchtiger als Kieselsäure und Borsäure ist. — Kohlensaures Kalium zersetzt sich in der Glühhitze mit Wasserdampf in Kalihydrat und Kohlensäure. Wird aber Kohlensäure bei gewöhnlicher Temperatur zu Kalihydrat geleitet, so entstehen Wasser und kohlensaures Kalium.

Differenzen in der Flüchtigkeit verschiedener Körper erlauben oft die Trennung derselben von einander. So lassen sich aus einem Gemisch, welches mehrere Basen von verschiedener Flüchtigkeit enthält, diese getrennt von einander erhalten, wenn das Gemenge zum Theil neutralisirt und dann der Destillation unterworfen wird. Zunächst destillirt dann die flüchtigere Base aus dem Gemisch ab; wird, wenn dieses geschehen ist, durch Zusatz einer nicht flüchtigen Base die Lösung wieder alkalisch gemacht, so lässt sich eine zweite Portion der Basen gewinnen, und so fort durch Zusatz einer nicht flüchtigen Base und Destillation nach und nach zuerst die flüchtigsten und endlich die weniger flüchtigen Basen. In ähnlicher Weise lassen sich Säuren von verschiedener Flüchtigkeit durch abwechselnden Zusatz einer nicht flüchtigen Säure zu den Salzen derselben und Destillation trennen. Hierbei destillirt dann jedesmal eine Quantität der flüchtigen Säuren über, welche der zugesetzten nicht flüchtigen Säure äquivalent ist. Sowohl bei der ersten, wie bei jeder folgenden Destillation scheidet sich die Säure aus, welche von den überhaupt oder zur Zeit noch vorhandenen die flüchtigste ist.

Eine Veränderung des Lösungsmittels kann bewirken, dass flüchtige Substanzen unter Umständen, unter denen sonst eine Abscheidung eintreten würde, nicht abgeschieden werden. Dieses zeigt sich beispielsweise im folgenden merkwürdigen Falle: Eine wässrige Lösung von Essigsäure zersetzt kohlensaures Kalium, indem Kohlensäure entweicht und essigsaures Kalium in Lösung geht. Wird aber in eine alkoholische Lösung von essigsaurem Kalium Kohlensäure geleitet, so scheidet sich kohlensaures Kalium aus und die Lösung enthält freie Essigsäure. Die Erklärung dieser Verhältnisse dürfte darin zu suchen sein, dass die Summe der Affinität der Essigsäure zum Alkohol und die des Kaliums zur Kohlensäure grösser ist, als diejenige der Essigsäure zum Wasser und der Kohlensäure zum Kalium. Der Alkohol wirkt demnach in diesem Falle so wie bei der, durch Veränderung der Farbe kenntlich werdenden, des in Wasser gelösten Hydrats des Chlorkobalts. (S. 192.) Hierzu kommt noch, dass kohlensaures Kalium in Wasser leicht löslich, aber in Alkohol unlöslich ist, wonach es wahrscheinlich ist, dass auch dieses Verhältniss die reciproke Umsetzung mitbedingt.

Die Kraft mit welcher Elemente, die in verschiedenen Proportionen ihre Affinität äussern, dieselbe zur Geltung bringen, ist ganz allgemein eine nicht gleich grosse. In der Regel bilden die kleinsten Quantitäten der verschiedenen Elemente, welche zu einer Verbindung zusammentreten können, die festere Verbindung.

So ist das zweite Atom Sauerstoff in der Kohlensäure weniger fest gebunden, als das Atom Sauerstoff, welches mit dem Kohlenstoff Kohlenoxyd bildet. Kohlensäure wird zu Kohlenoxyd reducirt beim Erhitzen mit Wasserstoff, Zink, Eisen und anderen Metallen, während Kohlenoxyd nur durch wenige Stoffe, so z. B. durch Kalium oder Natrium bei Rothglühhitze zersetzt wird. — Schwefelsäure wird sehr leicht in schweflige Säure übergeführt, so durch Erhitzen mit Schwefel, Kohle oder Metall. Schweflige Säure wird viel weniger leicht reducirt. — Viele höhere Oxyde, z. B. Wasserstoffhyperoxyd, Manganhyperoxyd, Bleihyperoxyd, zerfallen beim blossen Erhitzen in Sauerstoff und in niedere Oxyde. — Salmiak zerfällt in Ammoniak und Salzsäure beim Erhitzen. — Tetraäthylammoniumhydrat zerfällt bei der trocknen Destillation in Triäthylamin, Wasser und Aethylen. Phosphorchlorid zerfällt beim Erhitzen in Phosphorchlorür und Chlor. — Amylenbromür gibt an kochende weingeistige Kalihydratlösung leicht ein Molecul Bromwasserstoff, ein zweites Molecul dagegen nur schwierig bei höherer Temperatur ab. — Bei der trocknen Destillation verwandeln sich die Ammoniumsalze in Amide oder Nitrile und in Wasser, bei niederer Temperatur entstehen sie wiederum daraus.

Diese Beispiele zeigen, dass sich von der Valenz der Elemente in einem absoluten Sinne gewiss nicht reden lässt, dieselbe ist mitbedingt durch die Natur der Stoffe, gegen welche sie sich äussert, und steht in der genauesten Abhängigkeit von der Temperatur. Je niedriger dieselbe ist, eine um so grössere Anzahl von Affinitäten können die Elemente in der Regel äussern. Mit Veränderungen der Temperatur tritt eine Veränderung der Stärke der Affinität ganz allgemein ein. Hohe Temperatur hebt die Wirkung der chemischen Affinität oft gänzlich auf; es ist sehr wahrscheinlich, dass eine sehr hohe Temperatur dieselbe in allen Fällen aufheben würde. Es scheint, als wenn die Atome nur auf eine bestimmte Entfernung Attraction aufeinander ausübten; wird die Grenze der Anziehung, in Folge der Ausdehnung beim Erhitzen, verlassen, so zerfällt die Verbindung entweder in einfachere Verbindungen oder vollständig in die Elemente. So zerfallen die Oxyde der sogenannten edlen Metalle bei gelindem Erhitzen in Metall und in Sauerstoff. Kohlensäure zerfällt in Kohlenoxyd und in Sauerstoff, wenn der electrische Funken durch das Gas schlägt oder wenn dasselbe unter Verhältnissen, welche rasche und starke Abkühlung der gebildeten Gase ermöglichen, der Glühhitze ausgesetzt wird; also unter Bedingungen, welche ebenfalls vorhanden sind, wenn der electrische Funken durch das Gas schlägt. Hierbei wird nämlich eine geringe

Menge des Gases rasch einer sehr hohen Temperatur ausgesetzt, und die entstandenen Producte werden durch die grosse Menge des kälteren Gases schnell abgekühlt, so dass sie nicht wieder aufeinander einwirken können.

Kohlenoxyd kann auf dieselbe Weise bei einer höheren Temperatur in Kohlenstoff und in Sauerstoff, Wasser in Wasserstoff und in Sauerstoff, Salzsäure in Wasserstoff und in Chlor, Ammoniak in Stickstoff und in Wasserstoff, schweflige Säure in Schwefel und in Sauerstoff durch blosses Erhitzen zersetzt werden.

Ausser der Wärme besitzen auch andere physikalische Verhältnisse eine verändernde Kraft in Beziehung auf die chemische Affinität. Sehr oft werden Verbindungen durch den electrischen Funken veranlasst, derselbe wirkt hierbei vorzüglich durch Erhöhung der Temperatur. Leitet man einen electrischen Funken durch ein Gemisch von Sauerstoff und Wasserstoff, so tritt Verbindung unter Explosion ein. Das Gemisch ist leicht entzündlich, der electrische Funke entzündet einen Theil und dieser bewirkt die Entzündung der ganzen Masse.

Eine merkwürdige Synthese durch den Einfluss der Electricität hat Berthelot constatirt. Eine Kohle, welche bis zur Schmelzhitze des Porcellans mit Wasserstoff erhitzt kein Acetylen bildete, gab dieses Gas unter dem Einfluss des electrischen Flammenbogens, welcher zwischen den Spitzen der gereinigten Kohle in einem Strom von reinem Wasserstoff hervorgebracht wurde. Durch den electrischen Funken zersetzt sich Acetylen, C_2H_2 , wieder in Kohle und Wasserstoff.

Bei einer früheren Gelegenheit ist schon erwähnt worden, dass das Licht chemische Zersetzungen bewirken kann, in einigen Fällen befördert dasselbe das Entstehen chemischer Verbindungen.

Einige Zersetzungen, welche durch den Einfluss des Lichtes bedingt sind, finden Anwendung in der Photographie; so die des Chlorsilbers nach Daguerre's Verfahren und die des Jodsilbers nach Talbot.

Im Licht zersetzt Chlor das Wasser unter Bildung von Salzsäure und unter Abscheidung von Sauerstoff. — Organische Substanzen erleiden am Licht leichter Oxydation als im Dunklen; Farbstoffe bleichen hierbei. Feuchtes Sumpfgas wird durch Chlor im Licht in Kohlensäure und Salzsäure zersetzt.

Chlor tritt im Sonnenlicht viel leichter in organische Substanzen für Wasserstoff ein als im Dunklen. So bildet Essigsäure im Licht mit Chlor Salzsäure und Chloressigsäure. — Chloräthylen bildet

bei gewöhnlicher Temperatur nur im Licht mit Chlor Chlorkohlenstoff und Salzsäure.

Quecksilber und Jodäthyl liefern im Sonnenlicht Aethyl und Jodquecksilber, während sie im zerstreuten Lichte Quecksilberäthyljodür bilden. — Chlorgas und Wasserstoff lassen sich im Dunklen ohne Einwirkung auf einander mischen, im Licht vereinigen sie sich zu Salzsäure. Hierbei zeigt sich das eigenthümliche Verhältniss, dass diese Vereinigung im Licht nicht gleich mit voller Geschwindigkeit stattfindet, sondern dass sich die Wirkung des Lichtes allmählich steigert und nur nach und nach constant wird. Diese allmähliche Verringerung des ursprünglichen Widerstandes der beiden Gase gegen ihre Vereinigung ist als photochemische Induction bezeichnet worden.

Kohlenoxyd und Chlor vereinigen sich rascher im Licht als im Dunklen. — Glas, welches durch Manganhyperoxyd entfärbt worden ist, färbt sich im Sonnenlicht purpurn, wahrscheinlich, weil das in demselben enthaltene Mangan höher oxydirt wird, während die dem Licht nicht ausgesetzten Stellen farblos bleiben.

Sehr merkwürdig ist es, dass Verschiedenheiten in den Mengenverhältnissen der auf einander einwirkenden Stoffe Einfluss auf die Wirkung der chemischen Affinität äussern. Auch hierdurch kann eine vollständige Umkehr der chemischen Reaction herbeigeführt werden. So zersetzen sich Fluormetalle mit einem Ueberschuss einer wässrigen Lösung von Salzsäure in Chlormetalle und Fluorwasserstoff. Eine wässrige Lösung der Letzteren im Ueberschuss auf Chlormetalle einwirkend, veranlasst das Entstehen von Fluormetallen und Salzsäure. — Ueberschüssige Essigsäure zersetzt Chlormetalle zum Theil unter Bildung von essigsauren Salzen und freier Salzsäure, während letztere die essigsauren Salze zersetzt.

Hiernach sollte man vermuthen, dass die chemische Affinität mit bedingt sei durch die Quantität der in Beziehung zu einander tretenden Stoffe. Diese Annahme ist in der That durch Berthollet gemacht worden. Nach seiner Ansicht theilen sich alle Körper, welche so zusammentreten, dass sie auf einander einwirken könnten, im Verhältniss ihrer Menge und der Stärke ihrer Affinität in die vorhandenen Stoffe; so dass also in einer neutralen Lösung von zwei Säuren und zwei Basen sich immer vier Salze befinden. Wenn dann eines dieser Salze unlöslich oder leicht flüchtig ist, so dass eine Ausscheidung eintritt, so findet zwischen den zurückgebliebenen Salzen, da das Gleichgewicht zwischen denselben gestört ist, wiederum eine Einwirkung statt; es bildet sich wieder eine entsprechende Menge des unlöslichen oder flüchtigen Salzes, dessen Entfernung wiederum das Gleichgewicht stört, und so findet in dieser Weise endlich eine vollständige Ausscheidung der Be-

standtheile statt, welche in Folge der Flüchtigkeit oder Unlöslichkeit ihrer Verbindung aus dem Bereich der chemischen Action treten.

Gewisse Reactionen zeigen, dass in der That die chemischen Prozesse nicht stets plötzlich, sondern oft nach und nach verlaufen.

So scheiden sich phosphorsaures Ammonium - Magnesium, saures weinsaures Kalium, Gyps und andere Salze nur allmählich, nachdem die Bestandtheile dieser Salze zusammengebracht sind, aus den Lösungen aus. Aber ganz Aehnliches findet statt bei der Ausscheidung von Krystallen aus übersättigten Lösungen, weil die bei der Krystallisation stattfindende Bewegung sich nur innerhalb einer gewissen Zeit vollziehen kann.

Eine höchst interessante Beobachtung über die in Lösungen vor sich gehenden Umsetzungen, wenn alles gelöst bleibt, liegt von Gladstone vor. Nicotin dreht die Polarisationssebene des Lichts stark nach links. Die Verbindung desselben mit Salzsäure besitzt kein Rotationsvermögen. Mischt man ein Molecul Nicotin und ein Molecul Chlorammonium in Lösung, so zeigt sich, dass das Rotationsvermögen derselben geringer ist, als ihrem Gehalte an Nicotin entspricht. Eine schwächere Abnahme des Rotationsvermögens wird durch Zusatz eines Moleculs Chlornatrium anstatt des Chlorammoniums zum Nicotin bewirkt. Hiernach zersetzt letzteres sowohl einen Theil des Chlornatriums als des Chlorammoniums, von letzterem Salze aber mehr als von dem anderen, und durch die Bildung von salzsaurem Nicotin wird das Rotationsvermögen der Lösung verringert.

In anderen Fällen bewirkt eine grosse Menge einer schwächeren Substanz keine Veränderung in der Zusammensetzung einer bestehenden Verbindung. Setzt man z. B. zu einer Lösung von Kalisulphat so viel Borsäure als die Lösung aufzunehmen vermag, so wird dieselbe durch Lakmus doch nur dunkelroth gefärbt und nicht hellroth, wie es geschehen würde, wenn nur eine Spur freier Schwefelsäure in der Lösung vorhanden wäre. Hiernach ist also kein Sulphat von der Borsäure zersetzt worden.

Der Einfluss der Menge macht sich besonders bemerklich, wenn Substanzen von ungefähr gleich starker Affinität in Betracht kommen. Dieses zeigt sich auch noch im Verhalten von Kohlensäure und von Schwefelwasserstoff zu wässrigen Lösungen eines Alkalis. Kohlensäure treibt aus einer Auflösung von Schwefelwasserstoffnatrium Schwefelwasserstoff aus und umgekehrt treibt ein Strom von Schwefelwasserstoff, welcher durch eine Lösung von kohlensaurem Natron geleitet wird, die Kohlensäure aus.

Dass umgekehrt eine vollständige Umsetzung eintreten kann, wenn auch physikalische Verhältnisse nicht hierzu mitwirken, lehrt die Zersetzung des Bleioxalats durch Digeriren mit so viel verdünnter Schwefelsäure als zur vollständigen Zersetzung nöthig ist, wobei alle Oxalsäure

abgeschieden wird und alles Blei an die Schwefelsäure tritt, obgleich Bleioxalat und Bleisulphat beide unlöslich in Wasser sind.

Der Einfluss der Menge, welcher bei chemischen Processen sich zeigt, wird in einer eigenthümlichen Weise modificirt, wenn ein Product der chemischen Action auf eine der ursprünglich vorhandenen Substanzen einwirken kann. Leitet man Wasserdampf über glühende Kohlen, so bilden sich hierbei auf vier Volume Wasserstoff, zwei Volume Kohlenoxyd und ein Volum Kohlensäure. In diesem Falle schreitet die Bildung der Kohlensäure nicht weiter fort, wahrscheinlich, weil der Wasserstoff, welcher gleichzeitig entsteht, Kohlensäure zu Kohlenoxyd reducirt, wenn er in einem grösseren Verhältniss im Gasgemenge enthalten ist.

Nach Versuchen von Bunsen zeigt sich bei der Detonation von Gasgemengen zwar der Einfluss der Menge, aber kleine Veränderungen in den Gemengen kommen hierbei nicht zur Geltung, sondern sie machen sich sprungweise bemerklich, wie sich aus den folgenden Daten ergibt.

Aus einem Gemenge von				verbrannten bei der Detonation				also im Ver- hältniss
72,57	CO	18,29	H	9,14	CO	12,18	H	2 : 1 Vol.
59,93	„	26,71	„	13,36	„	13,06	„	1 : 1 „
36,70	„	42,17	„	21,13	„	10,79	„	1 : 3 „
40,12	„	47,15	„	12,73	„	4,97	„	1 : 4 „

Der Einfluss der Menge zeigt sich auch, wenn Alkohol und Säure, oder die Producte der Umsetzung dieser Substanzen, gemischte Aether und Wasser auf einander einwirken, ohne dass derselbe sich hierbei aber sprungweise bemerklich machte. Nach der Art der aufeinander einwirkenden Substanzen und insbesondere nach der relativen Anzahl der zur chemischen Action kommenden Aequivalente wird ein veränderlicher, aber für ein und dasselbe Gemenge bestimmter Grenzpunkt erreicht, über welchen hinaus keine Veränderung in der Zusammensetzung des Gemenges von Alkohol und Säure, oder von Aether und Wasser eintritt. Bildung und Zersetzung des Aethers finden alsdann in jedem Zeitpunkte in gleicher Grösse statt. Die folgenden Beispiele zeigen, in welcher Weise die Mengen der auf einander einwirkenden Substanzen von Einfluss auf die Mengen der gebildeten Producte sind.

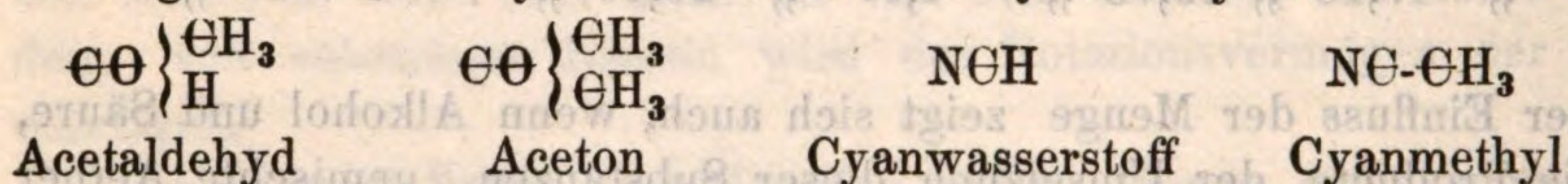
1 Mol. Essigsäure	+	1 Mol. Alkohol	geben	66,5 p. c. Aether
1 „	„	+ 2 „	„	82,8 p. c. „
1 „	„	+ 5 „	„	90,7 p. c. „
1 Mol. Alkohol	+	2 Mol. Essigsäure	geben	85,8 p. c. Aether
1 „	„	+ 2,9 „	„	88,0 p. c. „
1 „	„	+ 5 „	„	96,6 p. c. „

Der Einfluss der Menge könnte in diesen Fällen in einer Absorp-

tion des bei dem Processe gebildeten Wassers durch den Ueberschuss der vorhandenen Säure oder des überschüssigen Alkohols begründet sein. Wird nämlich das gebildete Wasser vollständig entfernt, so schreitet die Aetherification, wie es für ein Gemenge aus gleichen Aequivalenten Aethyl und Stearinsäure dargethan worden ist, bis zur Vollendung fort.

Vielleicht beruht auch das in einigen Fällen beobachtete, abweichende Verhalten der Cyanwasserstoffsäure gegenüber demjenigen der Cyanüre der Alkoholradicale auf einem Einfluss der Menge. Cyanwasserstoff und die Cyanüre der Alkoholradicale sind analoge Verbindungen und ihr Verhalten ist in der Regel ein analoges. Mit Wasserstoff verwandeln sie sich in substituirte Ammoniake, mit Wasser in Ammoniak und Säuren. In anderen Fällen ist das Verhalten derselben ein abweichendes, so bildet Cyanwasserstoff mit Aldehyd, Wasser und Salzsäure: Salmiak und Milchsäure, und mit Aldehydammoniak an der Stelle des Aldehyds: Alanin, aber die entsprechenden Umwandlungen scheinen sich mit den Alkoholcyanüren nicht ausführen zu lassen. Blausäure besitzt eine sehr starke Wirkung auf den thierischen Organismus, während die Alkoholcyanüre sich demselben gegenüber fast indifferent verhalten.

Nimmt man an, dass die Aldehyde und die Ketone eine analoge Constitution besitzen, so steht Acetaldehyd zum Aceton in derselben Beziehung in der sich Cyanwasserstoff zum Cyanmethyl befindet.



In ihrem Verhalten zeigen die Aldehyde und die Ketone eine gewisse Aehnlichkeit, aber Acetaldehyd ist z. B. viel geneigter Umwandlungen zu erleiden und Verbindungen einzugehen als Aceton. Zwischen diesen beiden Verbindungen findet sich eine ähnliche Uebereinstimmung und eine ähnliche Abweichung im Verhalten, wie sie sich zwischen Cyanwasserstoff und Cyanmethyl findet. — Die Molecule der passiven Verbindungen sind zusammengesetzter, als diejenigen der activen Verbindungen.

Analoges findet sich auch bei den ungesättigten Säuren, diejenigen von kleinem Moleculargewicht nehmen sehr leicht Wasserstoff auf. Jedoch scheint Oelsäure, $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$, nicht damit vereinigt werden zu können, obgleich sie höchst wahrscheinlich der Acrylsäure, $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$, welche durch nascirenden Wasserstoff in Propionsäure, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$ überführt wird, entspricht.

Einen sehr bedeutenden Einfluss auf die Stärke der Affinität gewisser Elemente hat der Umstand, ob dieselben, ehe sie zur Thätigkeit kommen, schon fertig dargestellt sind, oder ob sie in dem Momente der

Abscheidung aus anderen Verbindungen Gelegenheit finden eine chemische Wirkung zu äussern.

Eine grosse Anzahl von Verbindungen, so Aethylenoxyd, Blausäure und Fumarsäure vereinigen sich mit nascirendem Wasserstoff; viele Chlor-, Brom- und Jodverbindungen tauschen diese Elemente gegen Wasserstoff aus, und die Nitroverbindungen werden durch Wasserstoff im Entstehungszustande in Aminverbindungen übergeführt. Alle diese Wirkungen besitzt der freie Wasserstoff nicht.

Freier Stickstoff, mit überschüssigem Wasserstoff gemischt, bildet zwar beim Verbrennen an der Luft salpetersaures Ammonium, aber die Bildung, sowohl des Ammoniaks, als auch diejenige von Oxyden des Stickstoffs, tritt leichter ein, wenn die Elemente im Entstehungszustande auf einander einwirken. Werden Oxyde des Stickstoffs mit Wasserstoff über erwärmten Platinschwamm geleitet, so bilden sich Wasser und Ammoniak. Auch in wässriger Lösung werden die Oxyde des Stickstoffs durch Wasserstoff in Ammoniak und Wasser übergeführt, aber der Wasserstoff muss sich in diesem Falle im Entstehungszustande befinden. Leitet man Ammoniak mit Sauerstoff durch ein glühendes Rohr, oder verbrennt man dasselbe im Sauerstoff, so bilden sich Oxyde des Stickstoffs; dieselben entstehen ebenfalls, wenn Ammoniak über glühende Oxyde vieler Metalle geleitet wird.

Mehrere Oxyde des Stickstoffs besitzen das Vermögen, Sauerstoff auf schweflige Säure zu übertragen und dieselbe in Schwefelsäure überzuführen.

Ozon und Wasserstoffhyperoxyd geben leicht Sauerstoff ab und wirken als kräftige Oxydationsmittel.

Zur Erklärung dieser kräftigeren Affinität der Körper im Entstehungszustande macht man die Annahme, dass die Elemente sich in dichteren, flüssigen Zustande ausscheiden, wie z. B. Wasserstoff aus Wasser, Sauerstoff aus Wasserstoffhyperoxyd. Dann ist man geneigt anzunehmen, es seien die Atome des Wasserstoffs, Sauerstoffs oder der anderen Elemente im Entstehungsmoment noch frei und nicht mehrere derselben zu Moleculen vereinigt.

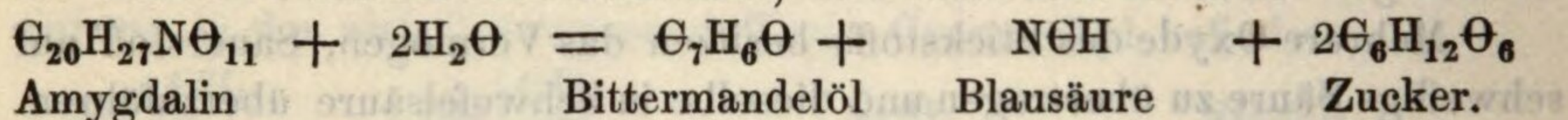
Offenbar wirken mehrere Ursachen bei diesen Erscheinungen zusammen, indem dieselben Körper, auf verschiedene Weise in den Zustand der Entstehung übergeführt, nicht identische Wirkungen besitzen. Wasserstoff z. B., durch Natriumamalgam oder durch Zinn oder Zink aus einer Verbindung abgeschieden, zeigt oft grosse Verschiedenheit in seiner Affinität. Natrium als ein monovalentes Element scheidet vielleicht unverbundene Atome Wasserstoff aus, wohingegen Zink als bivalentes Element ein Molecul = zwei Atome Wasserstoff ausscheidet.

Bemerkenswerthe Erscheinungen der chemischen Affinität beobachtet man bei der Induction der chemischen Thätigkeit, d. i. bei der Ueber-

tragung der chemischen Action, welche zwischen zwei Körpern stattfindet, auf einen dritten, sich sonst passiv verhaltenden Körper. Wenn eine weinsäurehaltige Lösung von Eisenoxydulsalz oder Ferrocyankalium durch Chromsäure so weit oxydirt wird, dass alles Eisenoxydul oder Ferrocyankalium verschwunden ist, so zeigt sie nach kurzer Zeit wieder einen Gehalt an diesen Substanzen, obschon Weinsäure für sich Eisenoxydsalze oder Ferridcyankalium nur im starken Licht und sehr allmählich reducirt. Wahrscheinlich ist die Oxydation auf die Weinsäure übertragen, indem Eisenoxydul oder Ferrocyankalium Oxydation erlitten haben, und hierdurch ist dieselbe in einen leichter oxydirbaren Körper übergeführt worden, welcher die Reduction der Oxydverbindungen veranlasst.

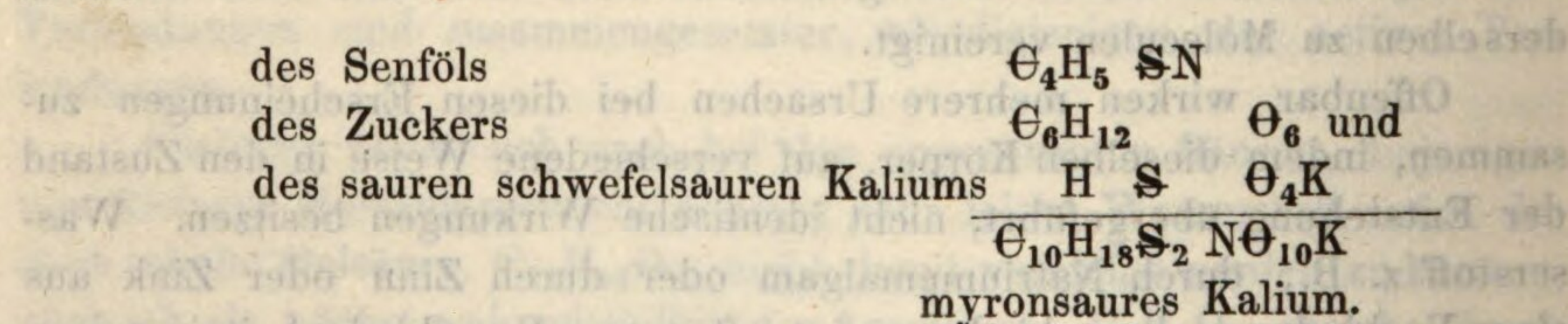
Die chemische Induction findet bei organischen Körpern sehr oft statt. Thierischer Schleim, welcher unter Bildung von Ammoniak und Kohlensäure sich zersetzt, veranlasst, wenn er zu einer Lösung von Harnstoff gesetzt wird, ein Zerfallen desselben in Ammoniak und Kohlensäure. Diastase, d. i. eine in Zersetzung begriffene stickstoffhaltige Substanz, welche beim Keimen des Getreides entsteht, verwandelt Stärke in Zucker. Andere stickstoffhaltige Substanzen besitzen dasselbe Vermögen.

Das Albumin der Mandeln, Emulsin, besitzt das Vermögen Amygdalin und andere Glycoside rasch zu zersetzen, aus Amygdalin und Wasser entstehen hierbei Bittermandelöl, Blausäure und Zucker.



Amygdalin befindet sich in den bitteren, nicht aber in den süßen Mandeln. Beide Arten enthalten Albumin, welches, wie es scheint, an der Luft in das Ferment Emulsin übergeht.

Aehnliche Verhältnisse finden sich beim Senfsamen, sowohl der weisse als auch der schwarze Senf liefert ein eigenthümliches Ferment, welches Myrosin genannt wird. Der schwarze Senf enthält ausserdem myronsaures Kalium, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{S}_2\text{N}\text{O}_{10}\text{K}$, dessen Formel sich zerlegen lässt in die



In der That treten diese Körper als Spaltungsproducte des myronsauren Kaliums sehr leicht auf. Wird nämlich seine verdünnte wässrige Lösung mit Myrosin in Berührung gebracht, so wird sie bald sauer, entwickelt Senföl und enthält schwefelsaures Kalium und Zucker.

In welcher Art diese Fermente vielleicht wirken, wird später erörtert werden.

Die Ursache des Einflusses gewisser Körper, deren Gegenwart für den Eintritt bestimmter chemischer Metamorphosen nöthig ist, ist in sehr vielen Fällen nicht erkannt; man spricht alsdann von Contactwirkungen.

Bei Gegenwart von Metall und Kohle zersetzt sich Wasserstoffhyperoxyd in Wasser und Sauerstoff, bei Gegenwart von Jod bildet es Jodwasserstoff und Sauerstoff. Wahrscheinlich tritt hierbei eine electrische Spannung ein, welche das Zerfallen des Hyperoxyds in verschiedener Weise bewirkt.

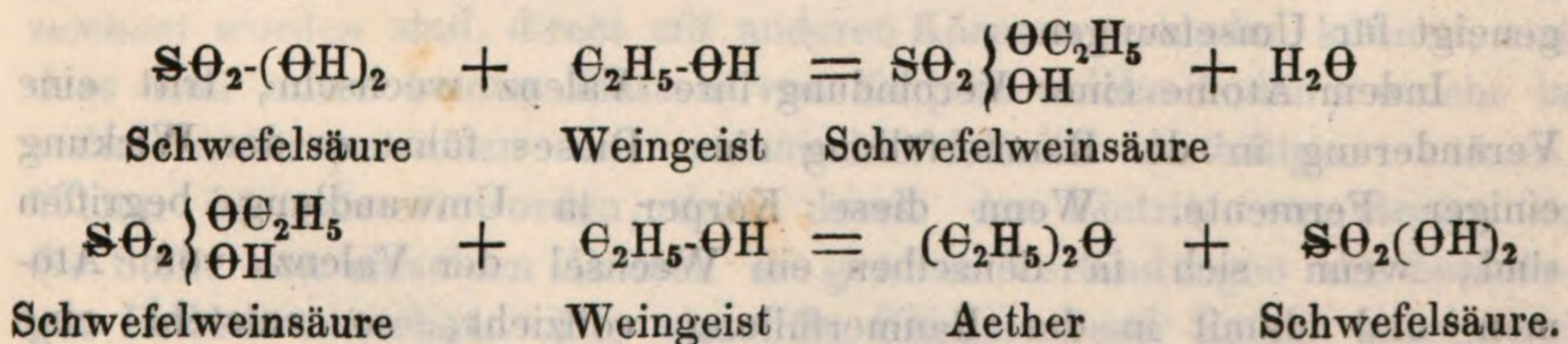
Platin wirkt sehr oft als Contactsubstanz, dieses beruht wahrscheinlich auf seinem Vermögen, Gase an der Oberfläche zu verdichten. Je grösser die Oberfläche desselben ist, um so stärker ist die Wirkung. Platinschwamm bewirkt die Entzündung des Wasserstoffs an der Luft, Platinmoor bewirkt eine kräftige Oxydation des Alkohols, wobei Aldehyd und Essigsäure entstehen. Schon bei einer früheren Gelegenheit wurde erwähnt, dass sich Schwefligsäure-Anhydrid mit Sauerstoff zu Schwefelsäure-Anhydrid verbindet, wenn beide Gase über erhitzte poröse Körper, besonders über Platin geleitet werden.

Holzkohle besitzt ebenfalls das Vermögen, Gase in ihren Poren zu verdichten, und zeigt in Folge davon die Fähigkeit chemische Thätigkeit zu befördern. Fleisch in Holzkohle verpackt verwest vollständig, ohne dass von den riechenden Producten der Fäulniss etwas durch die Kohle dringt.

Sehr oft lässt sich die erregende Kraft der Körper im feinvertheilten Zustande auf die Entwicklung von Wärme zurückführen, welche eintritt, wenn sich die Poren derselben mit den gasförmigen oder auch mit flüssigen Substanzen füllen. Sehr fein gepulverte Kohle entzündet sich in Folge dessen im Sauerstoffgas.

Viele Umsetzungen, welche früher als Contactwirkungen bezeichnet wurden, sind beim Fortschreiten der Erkenntniss auf bestimmte chemische Vorgänge zurückgeführt worden. Alkohol wird durch concentrirte Schwefelsäure bei 140° in Aether und Wasser zersetzt. Man glaubte früher hier eine Contactwirkung vor sich zu haben, weiss jetzt aber, dass sich zuerst Schwefelweinsäure bildet, und dass sich Aether bildet und Schwefelsäure regenerirt wird, indem dieselbe auf ein zweites Molecul Alkohol einwirkt.

Man hat:



Der Einfluss des Drucks auf die chemische Affinität ist noch sehr wenig festgestellt worden. Doch lassen einzelne Thatsachen solchen erkennen.

So verbindet sich Phosphor in einem Raume, welcher verdünnte Luft enthält, rascher mit dem Sauerstoff derselben, weil er unter diesen Umständen flüchtiger ist.

Verbindungen gasförmiger Körper mit flüssigen oder festen werden oft durch verringerten Druck aufgehoben. Umgekehrt befördert ein hoher Druck sehr oft das Zusammenhalten verschiedener Körper, so lässt sich kohlensaurer Kalk unter hohem Druck schmelzen, oder unter mässigem Druck Phosphorchlorid, welches letztere beim Erhitzen unter gewöhnlichem Luftdruck, ohne zu schmelzen, in Phosphorchlorür und Chlor zerfällt.

Unter hohem Druck lassen sich Wasserstoff, Kalium, Natrium, Barium, Kupfer, Quecksilber und Silber mit Ammoniak vereinigen. Werden jedoch die entstandenen Verbindungen dem höheren Druck entzogen, so zerfallen sie rasch mit explosionsartiger Heftigkeit. — Chlorhydrat, welches unter gewöhnlichem Druck schon bei einigen Graden über 0° zu Chlor und Wasser zerfällt, erhält sich in einem zugeschmolzenen Rohre selbst bei Sommertemperatur grossentheils unzersetzt, wahrscheinlich, weil unter dem erhöhten Druck des durch theilweise Zersetzung des Chlorhydrats freigewordenen Chlors das übrige Chlorhydrat noch bei einer Temperatur bestehen kann, bei welcher es sich unter niedrigerem Druck zerlegt. Wird ein solches Rohr auf $30-40^{\circ}$ erwärmt, so tritt die Zersetzung des Chlorhydrats in Wasser und in flüssiges Chlor ein.

Als eine der mächtigsten und allgemeinsten Ursachen, welche chemische Umsetzungen bewirken, muss die Fähigkeit der Atome vieler Elemente, eine wechselnde Valenz bethätigen zu können, bezeichnet werden. Der Wechsel der Valenz hängt von äusseren Einflüssen ab, Temperatur, Licht und Druck insbesondere machen sich hierbei geltend. Dann tritt der Gegensatz, welcher als positiv und negativ bezeichnet worden ist, bestimmend und verändernd dabei auf.

Elemente, welche leicht ihre Valenz wechseln, machen zusammengesetzte Körper, in welchen Atome derselben enthalten sind, besonders geneigt für Umsetzungen.

Indem Atome einer Verbindung ihre Valenz wechseln, tritt eine Veränderung in der Raumerfüllung ein. Dieses führt zu der Wirkung einiger Fermente. Wenn diese Körper in Umwandlung begriffen sind, wenn sich in denselben ein Wechsel der Valenz von Atomen und damit in der Raumerfüllung vollzieht, so entsteht eine Bewegung in den Moleculen, die Atome rücken weiter von einander ab

oder näher zusammen. Diese Bewegung verursacht einen Stoss auf benachbarte Molecule.

Von Laplace und Berthollet ist der Grundsatz aufgestellt worden, dass ein durch irgend eine Kraft in Bewegung gesetztes Atom seine eigne Bewegung anderen Atomen, welche sich in Berührung damit befinden, mittheilen könne. Dieses ist ein Gesetz der Dynamik von der allgemeinsten Geltung überall, wo der Widerstand, der sich der Bewegung entgegenstellt, nicht hinreicht, um sie aufzuheben. Dasselbe verleiht dem Wechsel der Valenz als Ursache chemischer Metamorphosen eine sehr grosse Tragweite.

Liebig hat dieses Gesetz zur Erklärung von Erscheinungen der Gährung, der Fäulniss und der ansteckenden Krankheiten benutzt.

Die Fähigkeit des Eisens, des Schwefels und anderer Elemente eine wechselnde Anzahl von Affinitäten äussern zu können, ist eine mächtige, nie ruhende Ursache von Umwandlungen auf unserem Planeten. Der Uebergang des Eisenoxyduls in Oxyd trägt wesentlich zu der Zerstörung der Gesteine bei. Die Reduction der Sulphate, und insbesondere die Oxydation der Schwefelmetalle und das Auftreten von freier Schwefelsäure in Folge hiervon, wirkt nach allen Seiten zersetzend und neubildend in den oberen Schichten der Erde. Hierauf beruht zum Theil die Fruchtbarkeit des Bodens.

Die wechselnde Valenz der Elemente veranlasst einen ewigen Kreislauf im Werden und Vergehen.

In der organischen Natur muss dasselbe Verhältniss ebenfalls von grosser Bedeutung sein, da die Elemente, welche in derselben eine so hervorragende Bedeutung besitzen, da Kohlenstoff, Stickstoff und Schwefel in den organischen Gebilden in mehreren physikalisch und chemisch verschiedenen Formen auftreten können. Diese Formen gehen leicht in einander über, ein solcher Wechsel in der Form baut die organischen Gebilde, er zerstört dieselben.

Ueber die mögliche Zusammengesetztheit der sogenannten Elemente.

Im Vorstehenden ist dargelegt worden, dass sich sowohl die Elemente als auch gewisse Verbindungen, welche als freie Radicale bezeichnet worden sind, direct mit anderen Körpern verbinden können, und dass sich unter beiden Klassen von Körpern solche finden, welche in mehreren Proportionen ihre chemische Affinität bethätigen können. Weiter ist erörtert worden, dass durch den Eintritt von Resten an die Stelle von einzelnen Atomen in gewisse Verbindungen die homologen Reihen entstehen. Die einzelnen Glieder dieser Reihen zeigen bei einer regelmässigen Differenz in ihrem Moleculargewicht eine grosse

Aehnlichkeit in ihrem chemischen Verhalten und oft eine bestimmte Regelmässigkeit in der Entwicklung der physikalischen Eigenschaften.

Aehnliches findet sich bei gewissen Elementen. Solche von ähnlichen chemischen Eigenschaften zeigen eine unverkennbare Regelmässigkeit in der Differenz der Grösse ihrer Atomgewichte, wie die folgende Zusammenstellung für einige wohl characterisirte Gruppen erkennen lässt.

Element	Atomgewicht	Differenz	Element	Atomgewicht	Differenz
Fluor	19	16,5	Lithium	7	16
Chlor	35,5	44,5	Natrium	23	16
Brom	80	47,0	Kalium	39	46,4
Jod	127		Rubidium	85,4	
Sauerstoff	16	16	Magnesium	24	16
Schwefel	32	47,4	Calcium	40	47,6
Selen	79,4	48,6	Strontium	87,6	49,4
Tellur	128		Barium	137	
Stickstoff	14	17	Kohlenstoff	12	16
Phosphor	31	44	Silicium	28	
Arsen	75	47			
Antimon	122				

Die Glieder dieser verschiedenen Gruppen haben viele Aehnlichkeit in ihren Eigenschaften, aber es zeigt sich sehr oft, dass mit der Veränderung der Atomgewichte eine regelmässige Veränderung der Eigenschaften parallel geht.

So ist Fluor mit ausserordentlicher Affinität begabt, daran schliesst sich in seinen Eigenschaften Chlor, dasselbe ist bei gewöhnlicher Temperatur ein Gas; hierauf folgt Brom, eine Flüssigkeit, und endlich Jod, ein fester Körper.

Sauerstoff, Schwefel, Selen und Tellur bilden eine andere Gruppe. Sie bilden eine Reihe, von dem negativsten Gliede, dem Sauerstoff, bis zu dem positivsten Körper der Gruppe, dem Tellur. Sauerstoff ist ein Gas, Schwefel schmilzt bei 120°, Selen bei 211°5 und Tellur über 500°.

In derselben Weise bilden Stickstoff, Phosphor, Arsen und Antimon

eine Gruppe, deren Anfangsglied das negativste und deren Endglied das positivste, metallähnlichste Element ist.

Diese Verhältnisse drängen zu der Frage, ob die Körper, welche jetzt noch für Elemente erachtet werden, oder ob ein Theil derselben nicht doch zusammengesetzter Natur, ob diejenigen von ähnlichen Eigenschaften homologe Verbindungen seien.

Unmöglich ist es gewiss nicht, dass die Substanzen, welche nach dem jetzigen Standpunkte der Wissenschaft für Elemente angesehen werden müssen, zusammengesetzter Natur sind, dass sie sämmtlich oder zum Theil Verbindungen einer niederen Ordnung der wirklichen Elemente sind. Für eine solche Möglichkeit spricht insbesondere noch die specifische Wärme der Elemente im festen Zustande. Die specifische Wärme der festen Molecule setzt sich zusammen aus der specifischen Wärme der Atome, welche dieselbe bilden, und die Atome der Elemente besitzen, mit wenigen noch fraglichen Ausnahmen, im festen Zustande nur eine Capacität für die Wärme; dieselbe ist für die Atome der meisten Elemente gleich gross. Nur einige Elemente zeigen bemerkenswerthe Ausnahmen, so Wasserstoff, Sauerstoff und Kohlenstoff; dieselben besitzen eine geringere specifische Wärme als die anderen Elemente. Die Abweichungen von der regelmässigen Grösse der specifischen Wärme könnten bedingt sein dadurch, dass die Körper mit kleinerer specifischen Wärme wirkliche Elemente sind, oder weniger zusammengesetzte Molecule vorstellen als diejenigen Körper, welche die regelmässige Capacität für die Wärme besitzen. Man sieht leicht ein, dass sehr wenige wirkliche Elemente durch ihren Zusammentritt in verschiedenen Proportionen und in verschiedener Gruppierung unsere jetzigen Elemente bilden könnten. Die Atome der letzteren würden alsdann als ungesättigte Verbindungen, als Radicale aufzufassen sein. Die Gruppen ähnlicher Elemente könnten homologe Verbindungen sein.

Die Atome der jetzigen Elemente, welche eine gleiche Capacität für die Wärme besitzen, aber sonst ungleiche Eigenschaften haben, könnten aus einer gleichen Anzahl von Atomen der wirklichen Urstoffe bestehen, dieses würde die Gleichheit der specifischen Wärme erklären. Die Ungleichheit der sonstigen Eigenschaften würde dann erklärt werden können durch eine Verschiedenheit der Anordnung der wirklichen Atome in den jetzigen Atomen, oder aber dadurch, dass verschiedenartige Atome dieselben constituirten.

Durch die Erkenntniss, dass die jetzigen Elemente zusammengesetzte Körper seien, würde jedoch ihre Bedeutung für das Leben und für die Wissenschaft in keiner Weise beeinträchtigt werden. Eine solche Erkenntniss würde das Fundament des Baues unseren Augen enthüllen, in dessen Oberbau unsere Wohnungen sich befinden.

Es gab eine Zeit, in der die Oxyde für Elemente gehalten wurden, man erkannte dann, dass sie zusammengesetzte Körper seien. Diese Er-

kenntniss hat die Bedeutung der Oxyde nicht vermindert. Unseren Interessen stehen nicht immer die Elemente am nächsten, so kommt die hohe Bedeutung, welche viele complicirte Verbindungen für unsere ganze Cultur besitzen, nicht den aus denselben zu isolirenden Elementen im freien Zustande zu.

Wenn nun schon viele unserer jetzigen Elemente, in Folge ihrer Eigenschaften im freien Zustande, von geringerer Wichtigkeit sind als gewisse Verbindungen derselben, wie viel mehr wird dieses der Fall sein bei solchen Stoffen, welche jene vielleicht zusammensetzen.

Die Beziehungen des Menschen zu der ihn umgebenden Natur werden durch keine Erkenntniss aufgehoben werden können. Die Stoffe, die Verbindungen, welche unter den Bedingungen unserer eigenen Existenz bestehen, werden unseren Interessen immer am nächsten liegen, sie werden auch dann ihre ganze Wichtigkeit behalten, wenn es unseren Augen gestattet sein sollte, den Blick in die tiefsten Tiefen der Natur zu werfen.

Druckfehler und Berichtigungen.

Seite 8 Zeile 6 v. u. Quecksilberchlorür statt Quecksiberchlorür.
 „ 10 anstatt der vorhandenen Tabelle die folgende:

	An Chlorkalium:	An Kaliumsulphat:	An Kaliumnitrat:
	Differenz	Differenz	Differenz
bei 0°	29,23 } 5,47	8,36 } 3,48	13,32 } 18,38
„ 20°	34,70 } 5,48	11,84 } 3,48	31,70 } 32,27
„ 40°	40,18 } 5,48	15,32 } 3,48	63,97 } 46,36
„ 60°	45,66 } 5,48	18,80 } 3,48	110,33 }

Seite 13 Zeile 1 : 29,9 statt 20,7 und Zeile 2 : 79,1 statt 79,3.

- „ 16 „ 2 : 0,03287 statt 0,0387
 „ 21 Erbium: = 56,3 statt ?. Indium: = 37 statt ?
 „ 22 Yttrium: = 30,85 statt 34.
 „ 29 Formel für Thialdin: $C_{11}H_{13}NS_4$ statt $C_{12}H_{13}NS_2$
 „ 41 Formel für Eisenchlorid: Fe_2Cl_6 statt $FeCl_6$.
 „ 41 Antimom: 122 und 122 statt 120,6 und 120,6.
 „ 41 Zinn: 59 statt 58 und: 118 statt 116.
 „ 43 Zeile 2 v. unten: seines Dampfes statt desselben.
 „ 48 $PbSn$ statt $PbSn$ und: $PbSn_2$ statt $PbSn_2$.
 „ 50 Spec. Wärme des NiO : 0,1509 statt 0,0509.
 „ „ „ SrO_3 : 0,1445 statt 0,1145.
 „ 51 NiS statt NiO
 „ Spec. Wärme des $FeK_3O_6N_6$: 0,233 statt 0,223.
 „ 54 Atomgewicht des Yttriums: 61,7 statt 68,0
 „ „ „ Didyms: 95 statt 96.
 „ 63 Anmerkung zur Zersetzung des Wasserstoffhyperoxyds durch Manganhyperoxyd.

Die Thatsache das Manganhyperoxyd nach beendigter Zersetzung des

Wasserstoffhyperoxyds noch unverändert vorhanden ist, dürfte darauf beruhen, dass sich dasselbe in einem dritten Stadium des Processes aus Manganoxydul und Sauerstoff wieder bildet.

- Seite 66 Die letzte Gleichung: $2 \begin{Bmatrix} \Theta\text{H}_3 \\ \Theta\text{H}_2\text{J} \end{Bmatrix}$ statt $\begin{Bmatrix} \Theta\text{H}_3 \\ \text{CH}_2\text{J} \end{Bmatrix}$
- „ 70 Zeile 8 v. unten die Formel des Glycerins: $\Theta_3\text{H}_5(\Theta\text{H})_3$ statt $\Theta_3\text{H}_5(\text{OH})_3$.
- „ 82 „ 13 v. oben: Oxalsäure statt Oxsalsäure.
- „ 90 „ 5 „ „ : Aethylenchlorhydrin statt Athylenchlorhydrin.
- „ 95 „ 24 „ „ : Oxalsäure statt Oxsalsäure.
- „ 108 „ 2 „ unten: Dextrose statt Dentrose.
- „ 112 „ 10 „ oben: die statt als.
- „ 150 „ 2 „ unten: $\text{H}\Theta\text{-NH}_3\text{-}\Theta_2\text{H}_4\text{-P}(\Theta_2\text{H}_5)_3\text{-}\Theta\text{H}$ statt $\text{HH-NH}_3\text{-}\Theta_2\text{H}_4\text{-P}(\Theta_2\text{H}_5)_3\text{-}\Theta\text{H}$.
- „ 157 „ 3 „ oben: fehlt ein **M**.

An Chloralkalium:		An Kaliumsulphat:		An Kaliumnitrat:	
bei 0°	Differenz	bei 0°	Differenz	bei 0°	Differenz
29.28	5.47	29.28	5.48	12.32	18.38
34.70	5.48	34.70	5.48	31.70	32.37
40.18	5.48	40.18	5.48	68.97	46.86
45.60	5.48	45.60	5.48	110.82	

- Seite 18 Zeile 1 : 20.9 statt 20.7 und Zeile 2 : 79.1 statt 78.8.
- „ 16 „ 3 : 0.03287 statt 0.0327
- „ 21 Erbium: = 56.3 statt 57. Iodum: = 37 statt 37.
- „ 22 Yttrium: = 30.85 statt 31.
- „ 29 Formel für Thialdin: $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2$ statt $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2$
- „ 41 Formel für Eisenchlorid: Fe_2Cl_6 statt FeCl_3
- „ 41 Antimon: 122 und 123 statt 120.6 und 120.6.
- „ 41 Zinn: 58 statt 58 und 118 statt 116.
- „ 48 Zeile 2 v. unten: seines Dampfes statt desselben.
- „ 48 Pbsn statt Pbsn und: Pbsn statt Pbsn.
- „ 50 Spec. Wärme des NiO : 0.1609 statt 0.0509.
- „ 51 SiO_2 : 0.1445 statt 0.1445.
- „ 51 NiO statt NiO .
- „ Spec. Wärme des Fe_2O_3 : 0.2328 statt 0.2328.
- „ 54 Atomgewicht des Yttriums: 61.7 statt 68.
- „ Dikym: 65 statt 68.
- „ 63 Anmerkung zur Zersetzung des Wasserstoffhyperoxyds durch Manganhyperoxyd.
- „ Die Thatsache das Manganhyperoxyd nach beendeter Zersetzung des

8.25 flutij
Lbm.

Buff, Heinrich Ludwig,

Grundlehren der theoretischen Chemie und Beziehungen zwischen den
chemischen und physikalischen Eigenschaften der Körper

Erlangen 1866

Chem. 50 q

urn:nbn:de:bvb:12-bsb10072113-0